

# Wechselwirkungen von Kraftstoff und Motoröl im Hinblick auf die Polarität

Olaf Schröder  
Markus Knorr  
Anja Singer  
Jerome Kpan  
Jürgen Krahl

## Problemstellung

Versuche zur Grundölalterung

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen

Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung

Zusammenfassung

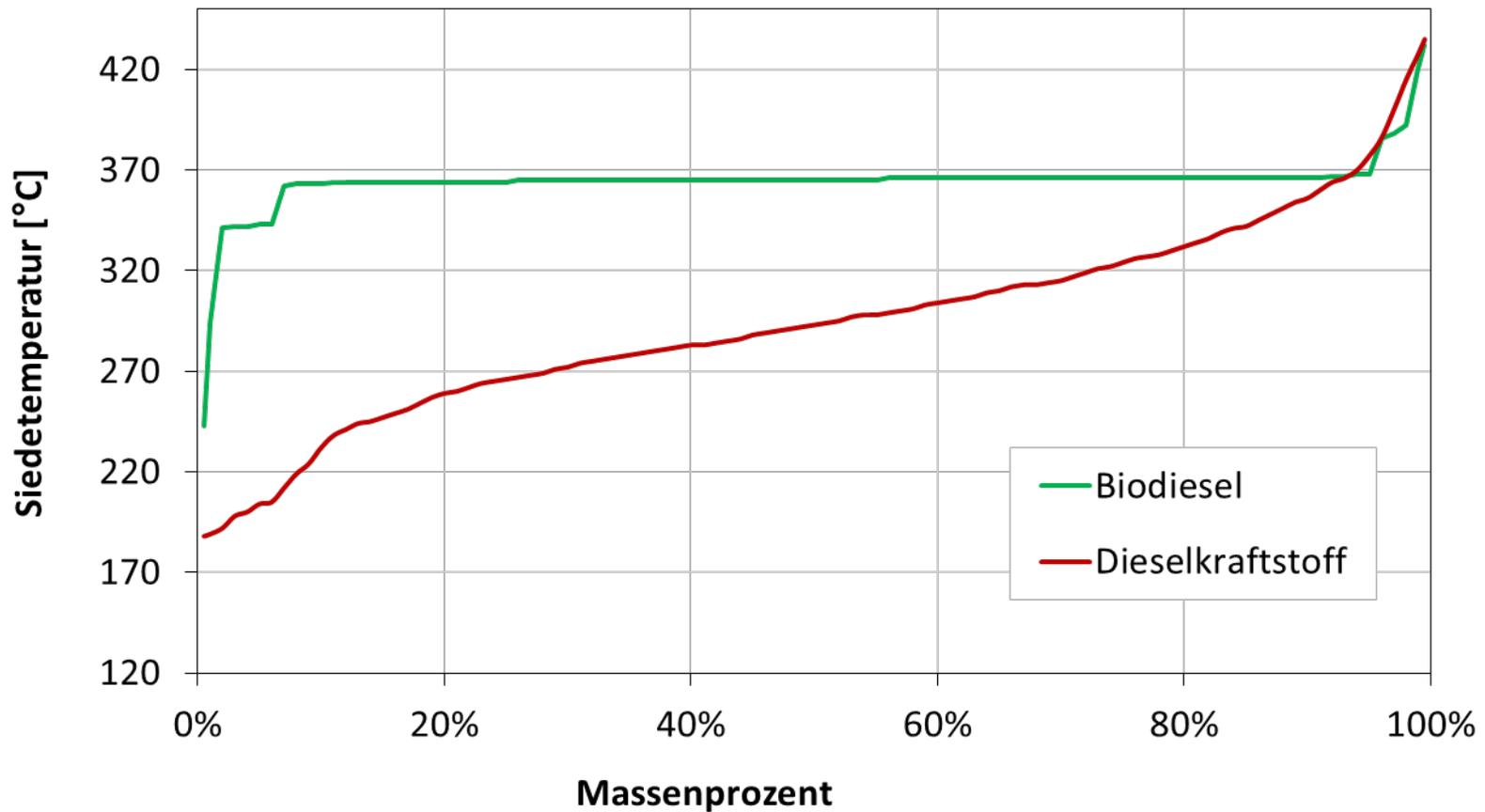
# Hintergrund der Ölalterung

- Kraftstoff kann bei der Dieselpartikelfilterregeneration in das Motoröl eingetragen werden.
- Der eingetragene Kraftstoff dampft nur teilweise aus dem Motoröl aus und beeinflusst die Eigenschaften des Motoröls.
- Als Konsequenz kann es zu Motorölverdünnung aber auch zu einer Verschlammung des Motoröls kommen.



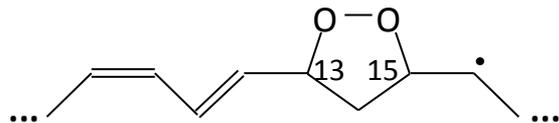
[Ölfilter aus Schadensfall (Schumacher 2013)]

# Siedeverlauf von Biodiesel im Vergleich zu Dieselkraftstoff

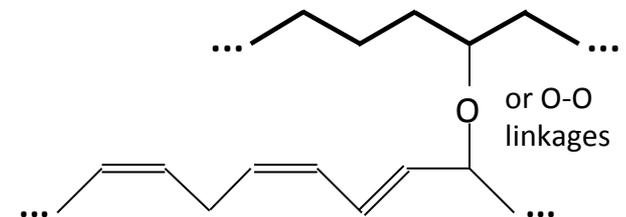


# Chemischer Mechanismus der Oligomerisierung nach Fang und McCormick, 2006

Sauerstoffeinlagerung



Oligomerbildung



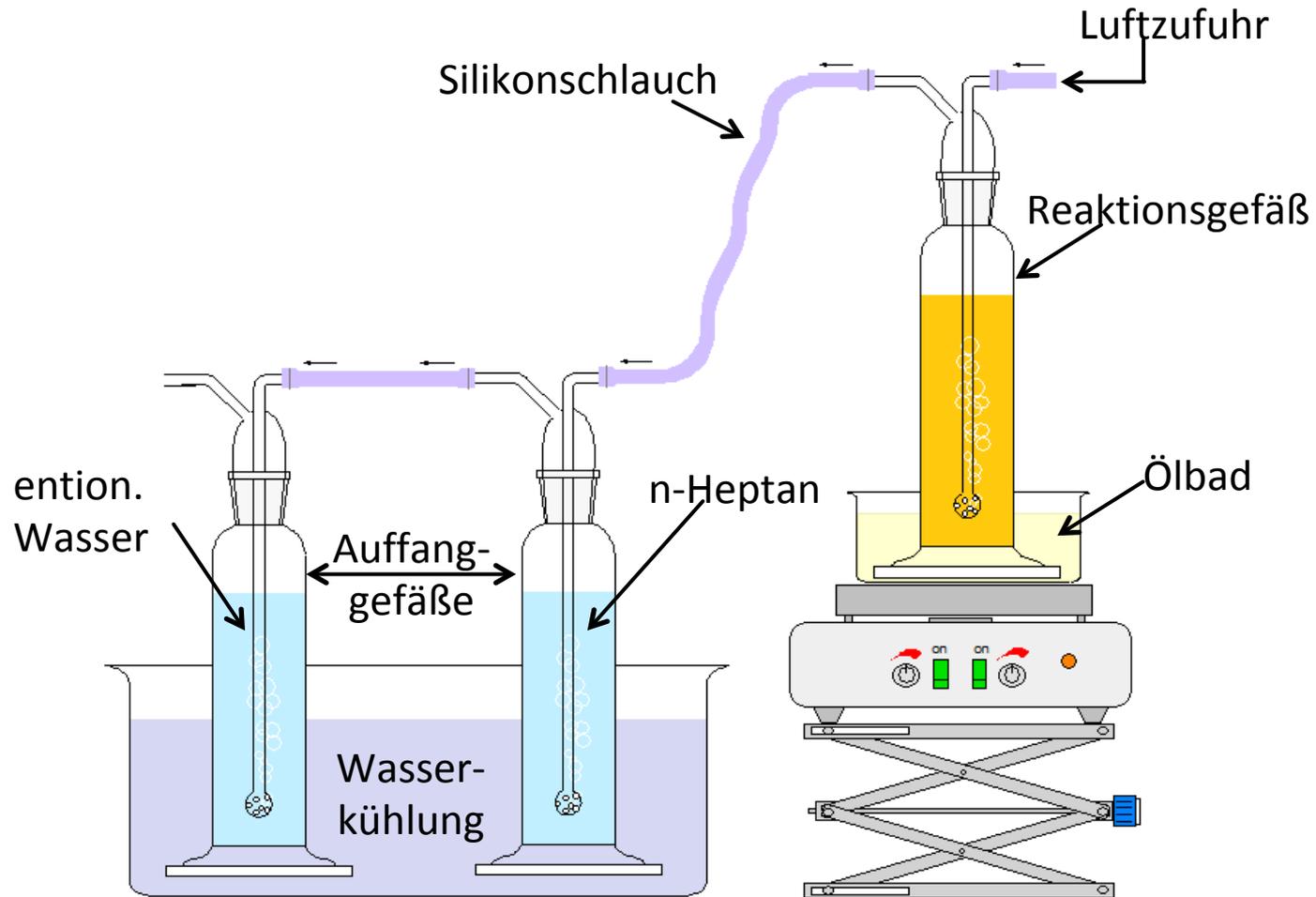
# Eckdaten zur Alterung mit dem Biodiesel Rancimat

- Temperatur: 110 °C und 170 °C
- Alterungsdauer: 24 h
- Luftfluss: 10 L/h
- Probenmasse: 7,5 g



[[www.biodieselmagazine.com](http://www.biodieselmagazine.com)]

# Simulation der Ölalterung unter Laborbedingungen bei 170 °C



- Viskosität
- Gaschromatograph mit Flammenionisationsdetektor (GC-FID)
- Fourier-Transformations-Infrarotspektroskopie (FTIR)
- Gel-Permeations-Chromatographie mit Brechzahl-detektor (GPC-RI)

Problemstellung

## Versuche zur Grundölalterung

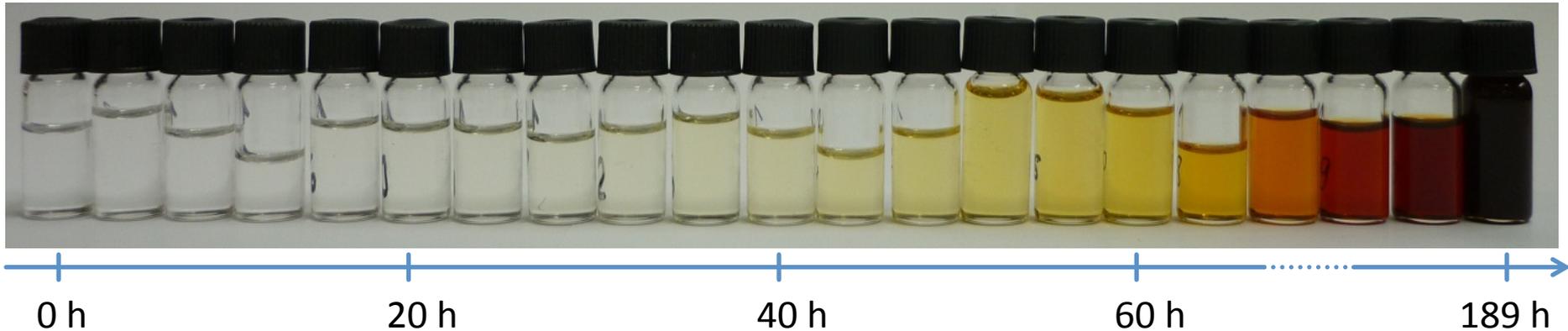
Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen

Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung

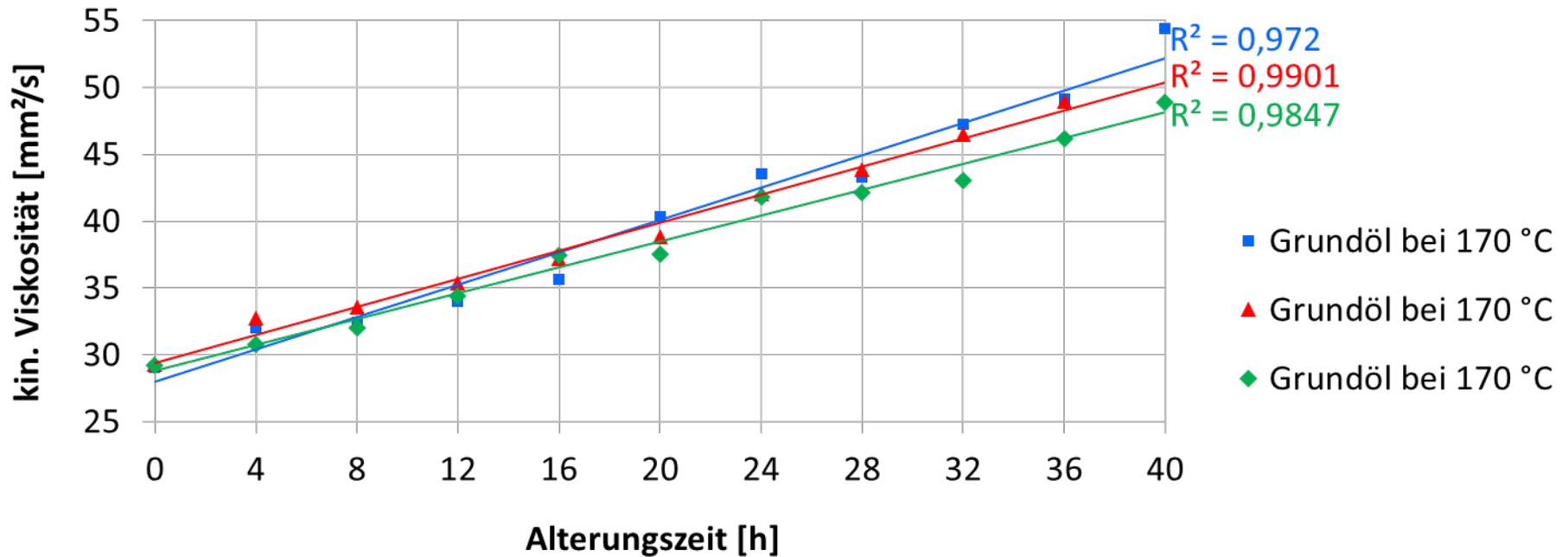
Zusammenfassung

# Visuelle Betrachtung der Alterung von reinem Grundöl

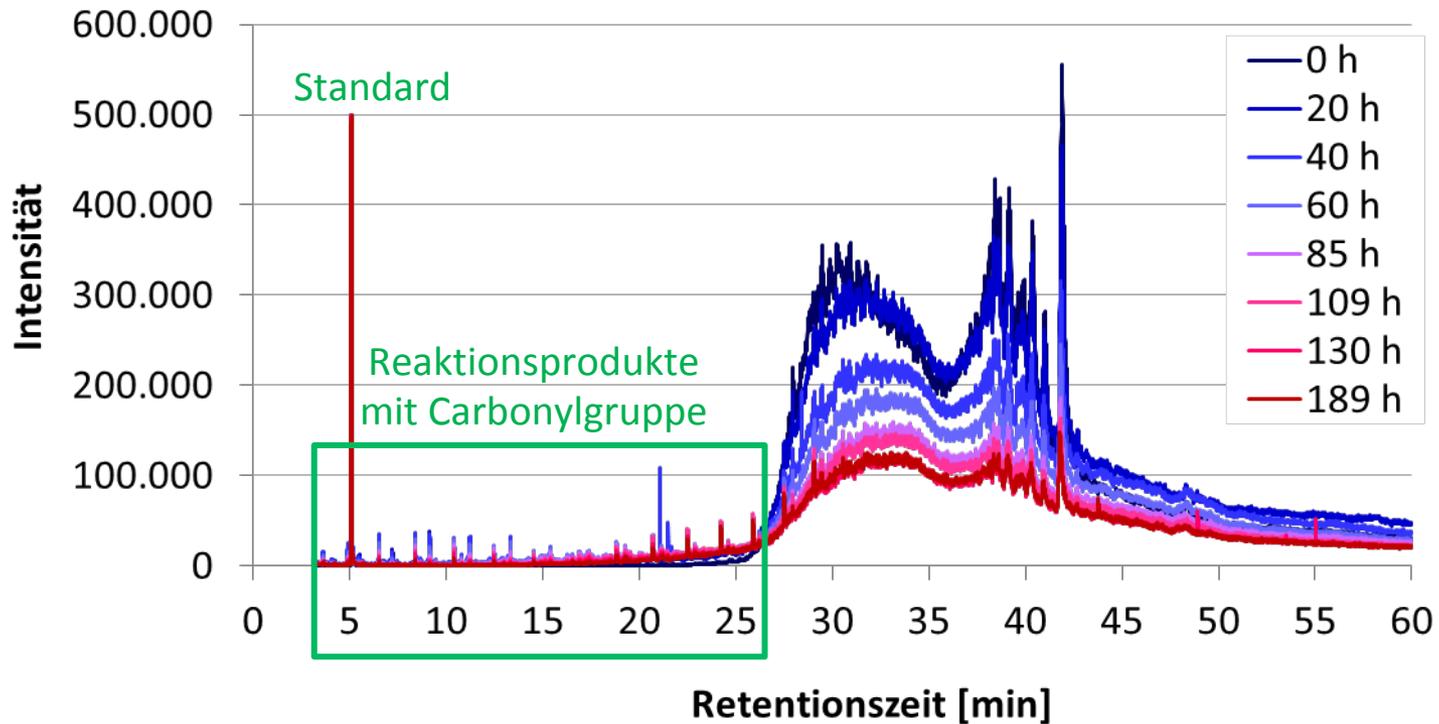


- Mit zunehmender Alterungszeit verfärbt sich das Grundöl.
- Der Farbverlauf entwickelt sich von farblos über gelb und orange bis hin zu braun und schwarz.

# Viskositätsuntersuchungen bei einer Messtemperatur von 40 °C

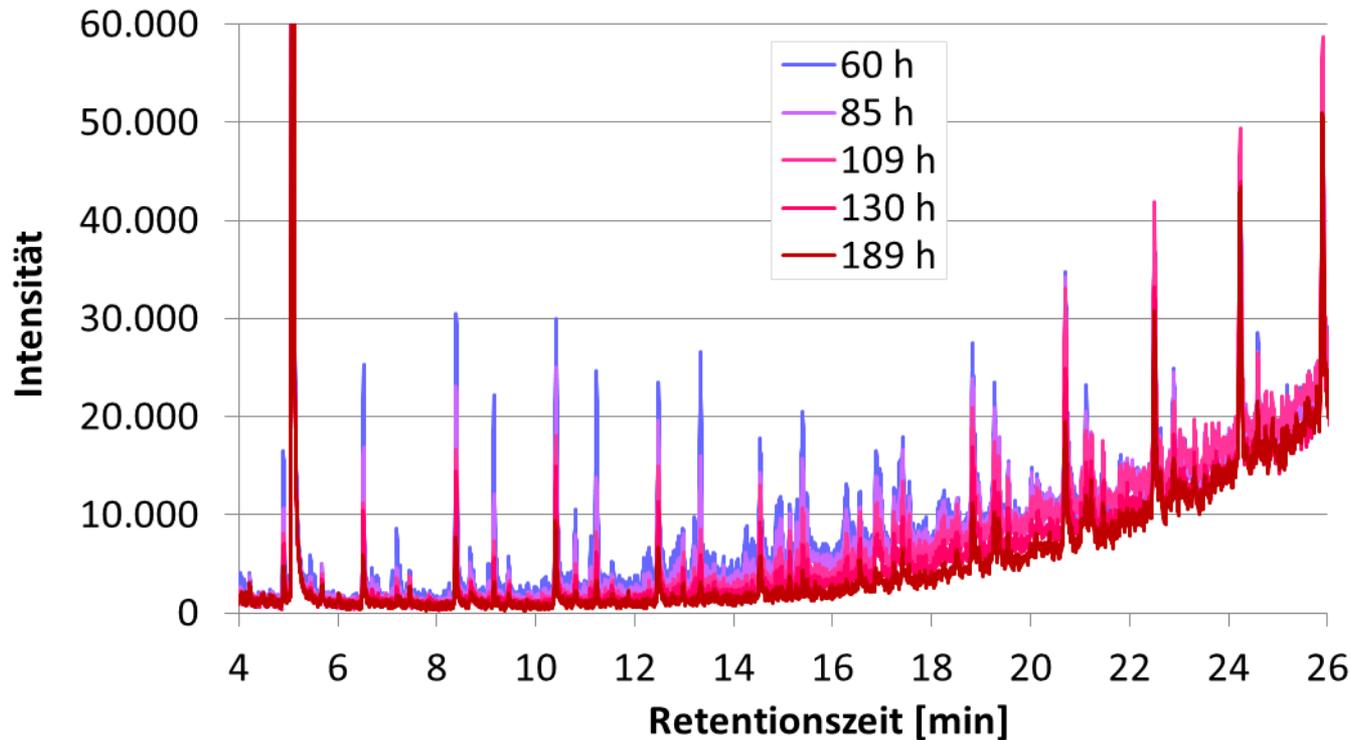


# GC/MS-Analyse der Grundölalterung



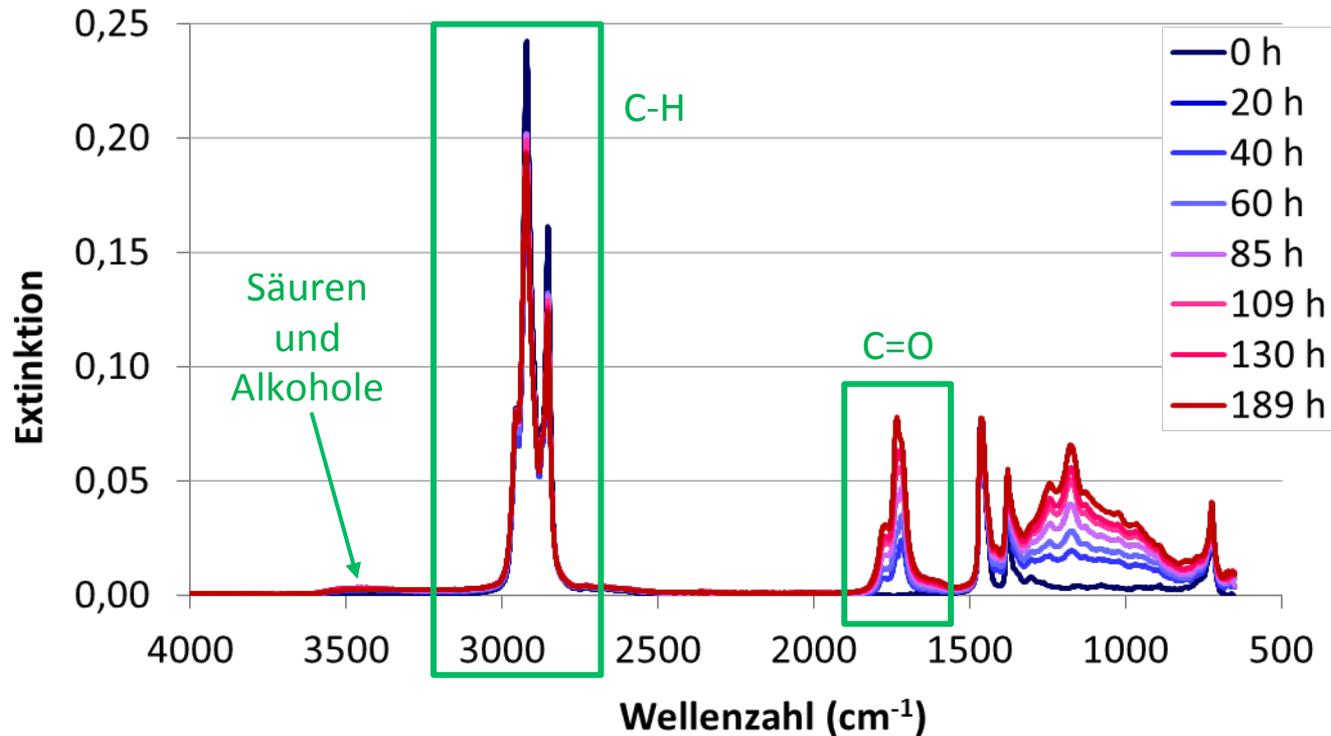
- Im Verlauf der Alterung baut sich die Grundölfraction ab.
- Es bauen sich kurzkettige Reaktionsprodukte mit einer Carbonylgruppe auf.

# Vergrößerung aus der GC/MS Analyse bei den Retentionszeiten zwischen 6 und 25 Minuten



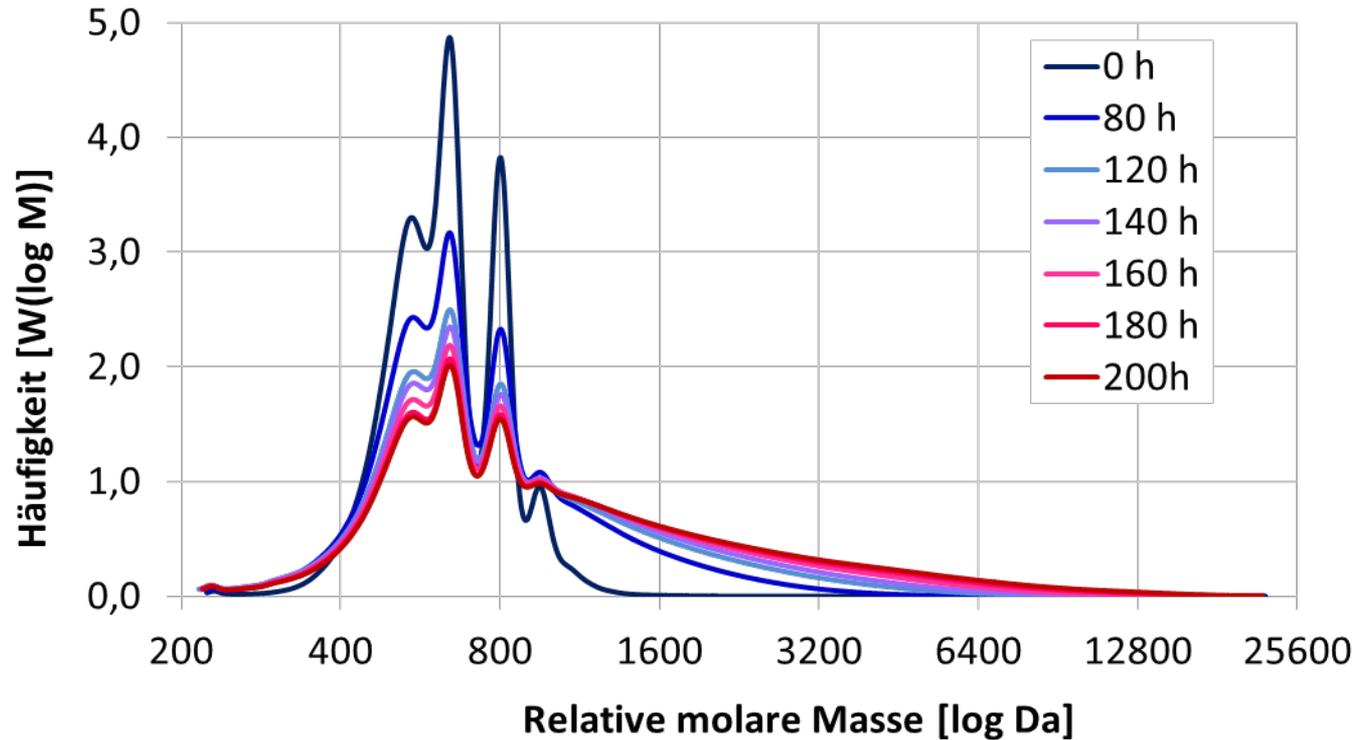
- Im Verlauf der Alterung bauen sich bis 60 Stunden kurzkettige Reaktionsprodukte mit einer Carbonylgruppe auf.
- Ab einer Alterungszeit von 85 Stunden werden diese Reaktionsprodukte jedoch wieder geringer.

# FTIR-Analyse der Grundöلالterung



- Während der Alterung verringern sich die CH-Schwingungen.
- Gleichzeitig baut sich die C=O - Schwingung im Verlauf der Alterung im Bereich der Wellenzahlen 1600 und 1800  $\text{cm}^{-1}$  auf.

# GPC-Analyse der Grundölalterung



Bei der Alterung von reinem Grundöl bauen sich im Verlauf der Alterung immer größere Moleküle auf.

Problemstellung

Versuche zur Grundölalterung

## **Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten**

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen

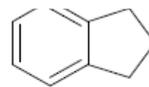
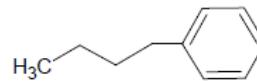
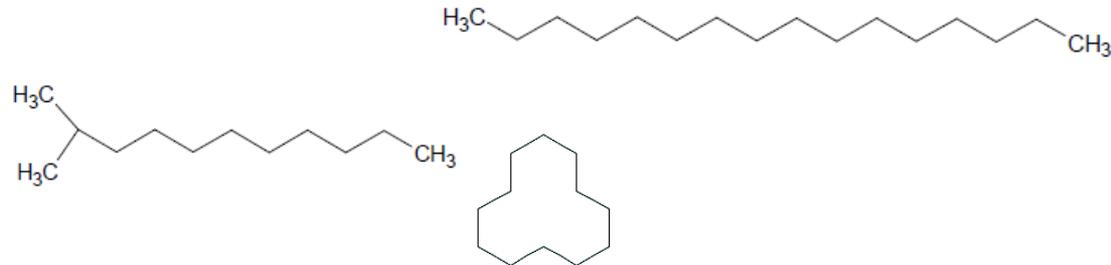
Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung

Zusammenfassung

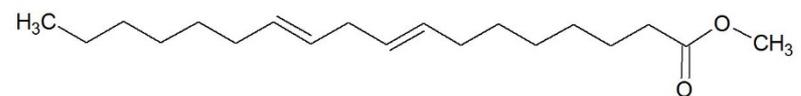
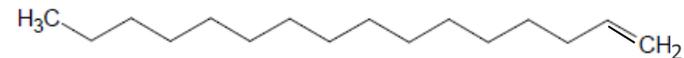
# Probenzusammensetzung mit Grundöl und den Modellschubstanzen

7.5 g Probe bestehen aus Grundöl und einer Modellschubstanzen.

- 89 mg n-Hexadecan
- 67 mg Isododecan
- 66 mg Cyclododecan
- 53 mg n-Butylbenzol
- 46 mg Indan



- 89 mg 1-Hexadecen
- 115 mg Linolsäuremethylester (C18:2)



# Probenzusammensetzung mit Grundöl und den Modellsubstanzen

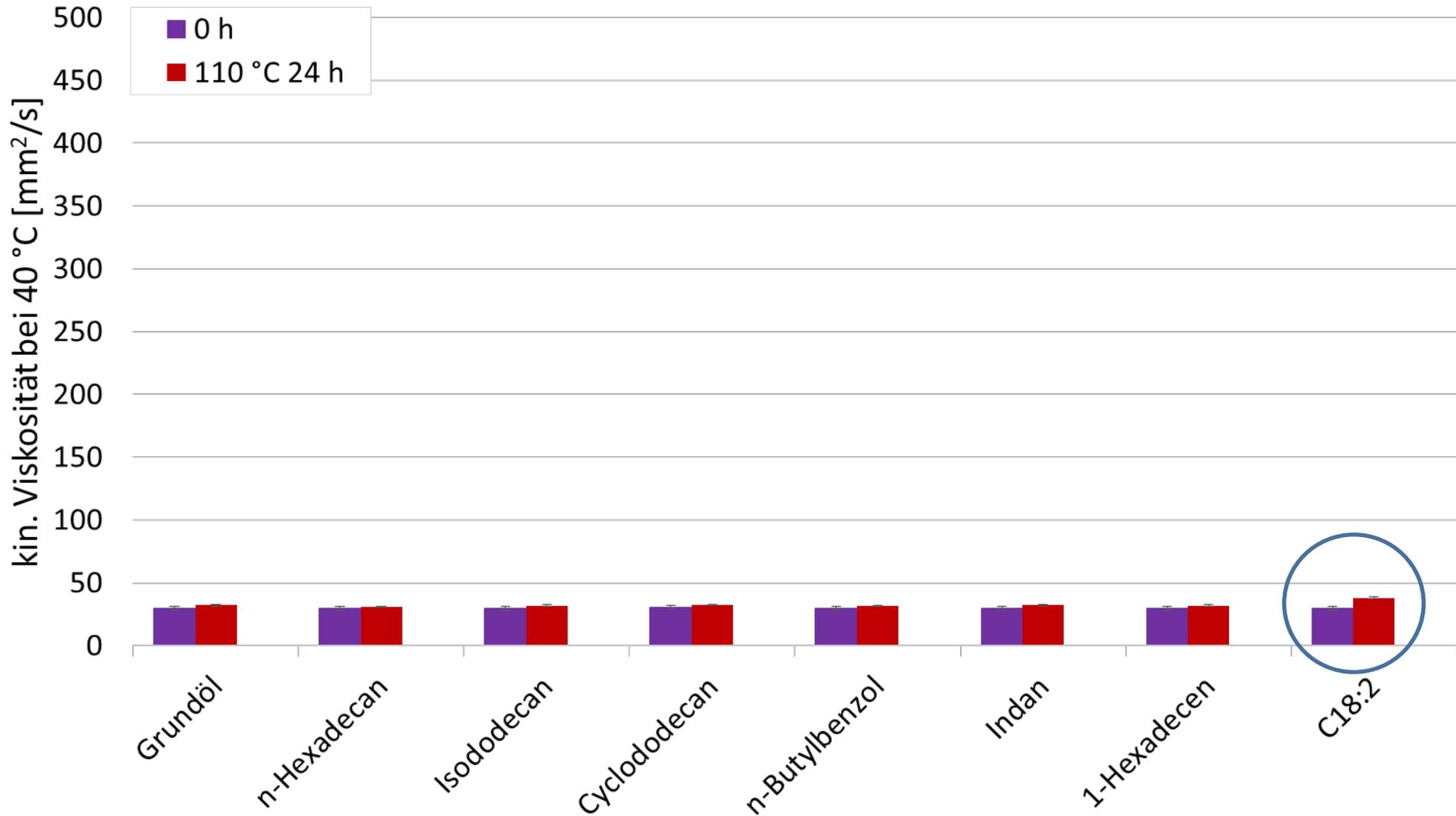
7.5 g Probe bestehen aus Grundöl und einer Modellsubstanz.

- 89 mg n-Hexadecan

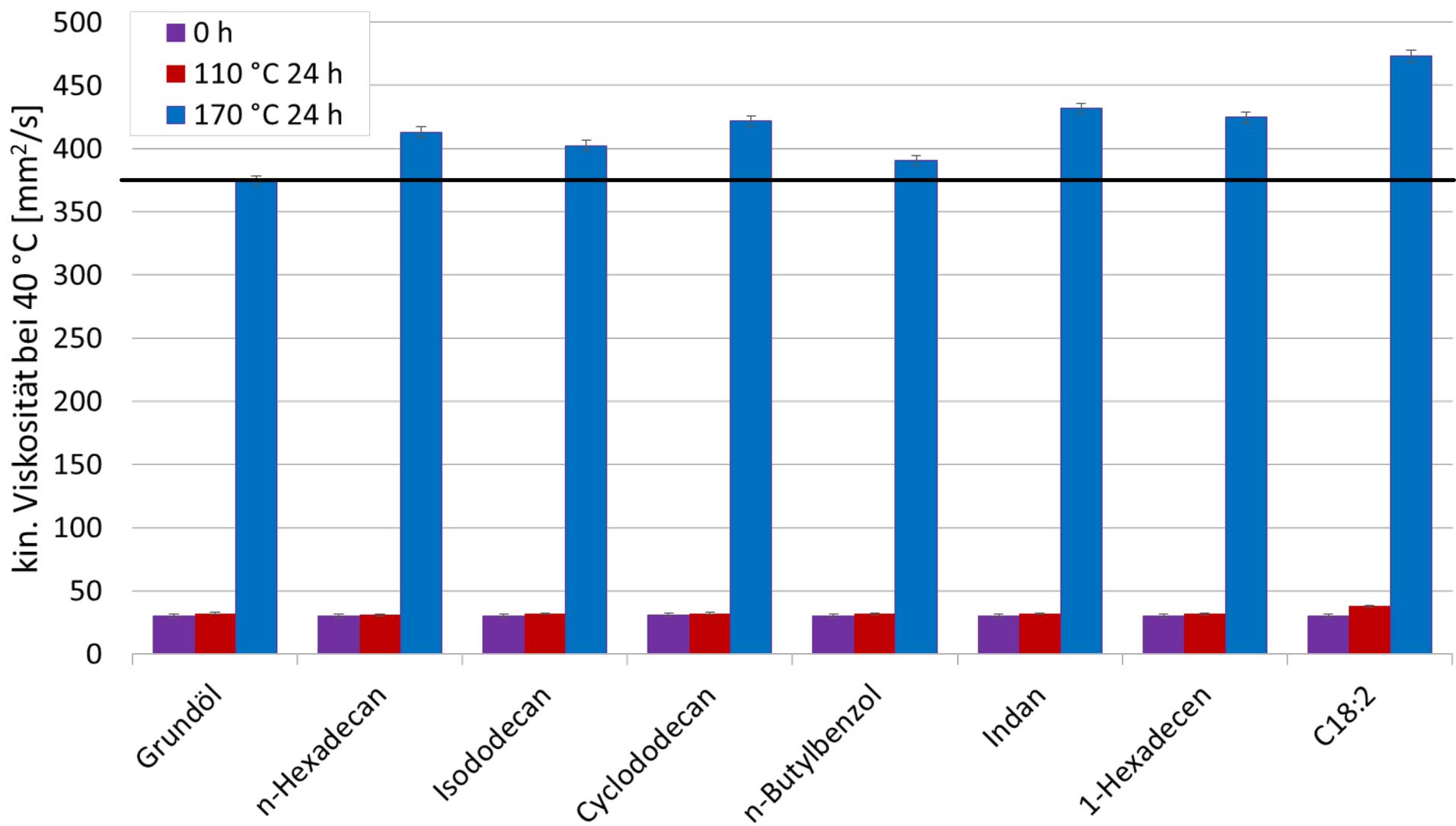
Jede Probe beinhaltet 0,4 mmol einer Modellsubstanz

- 53 mg n-Butylbenzol
- 46 mg Indan
- 89 mg 1-Hexadecen
- 115 mg Linolsäuremethylester (C18:2)

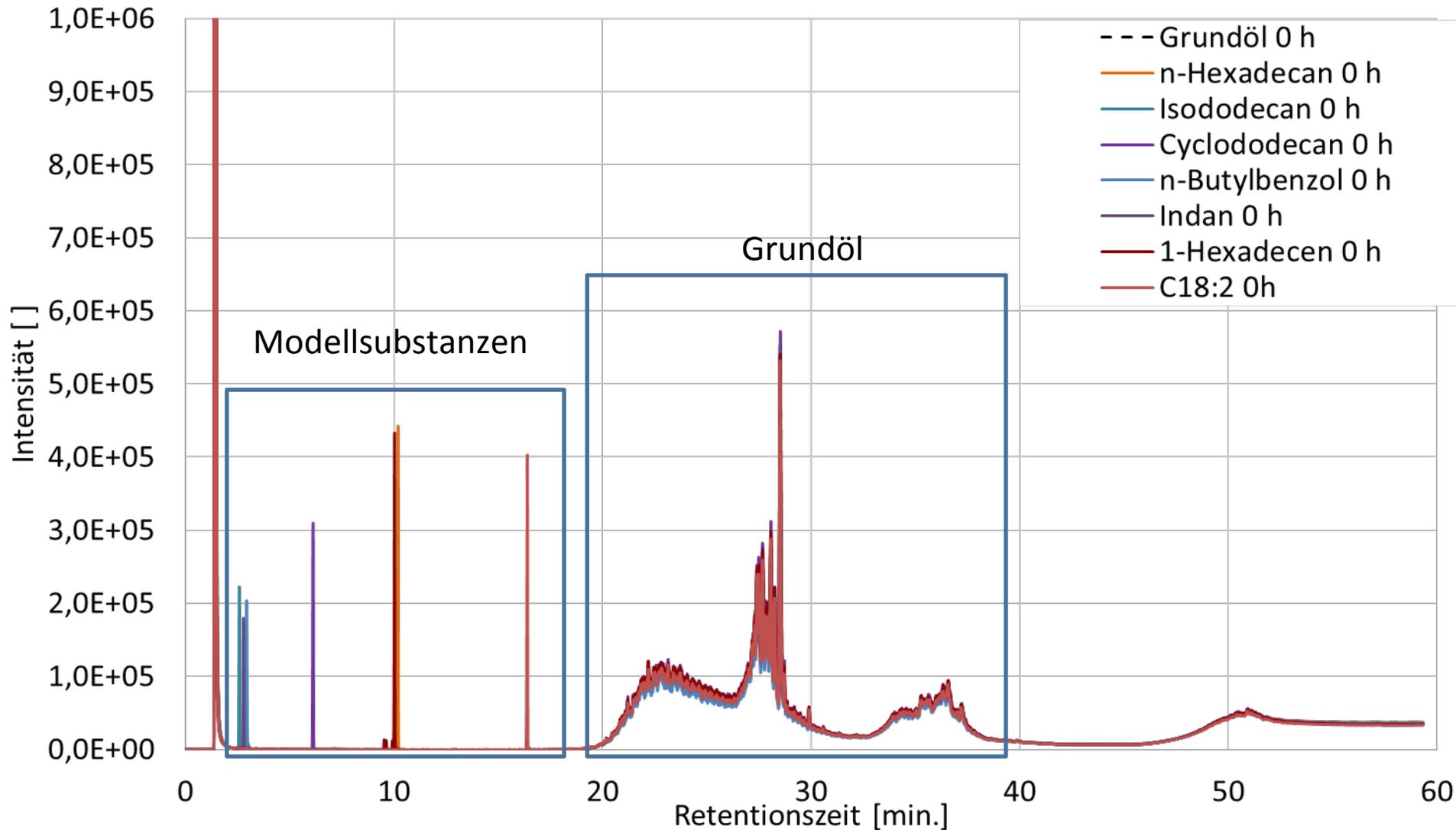
# Viskosität: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch und gealtert bei 110 °C für 24h)



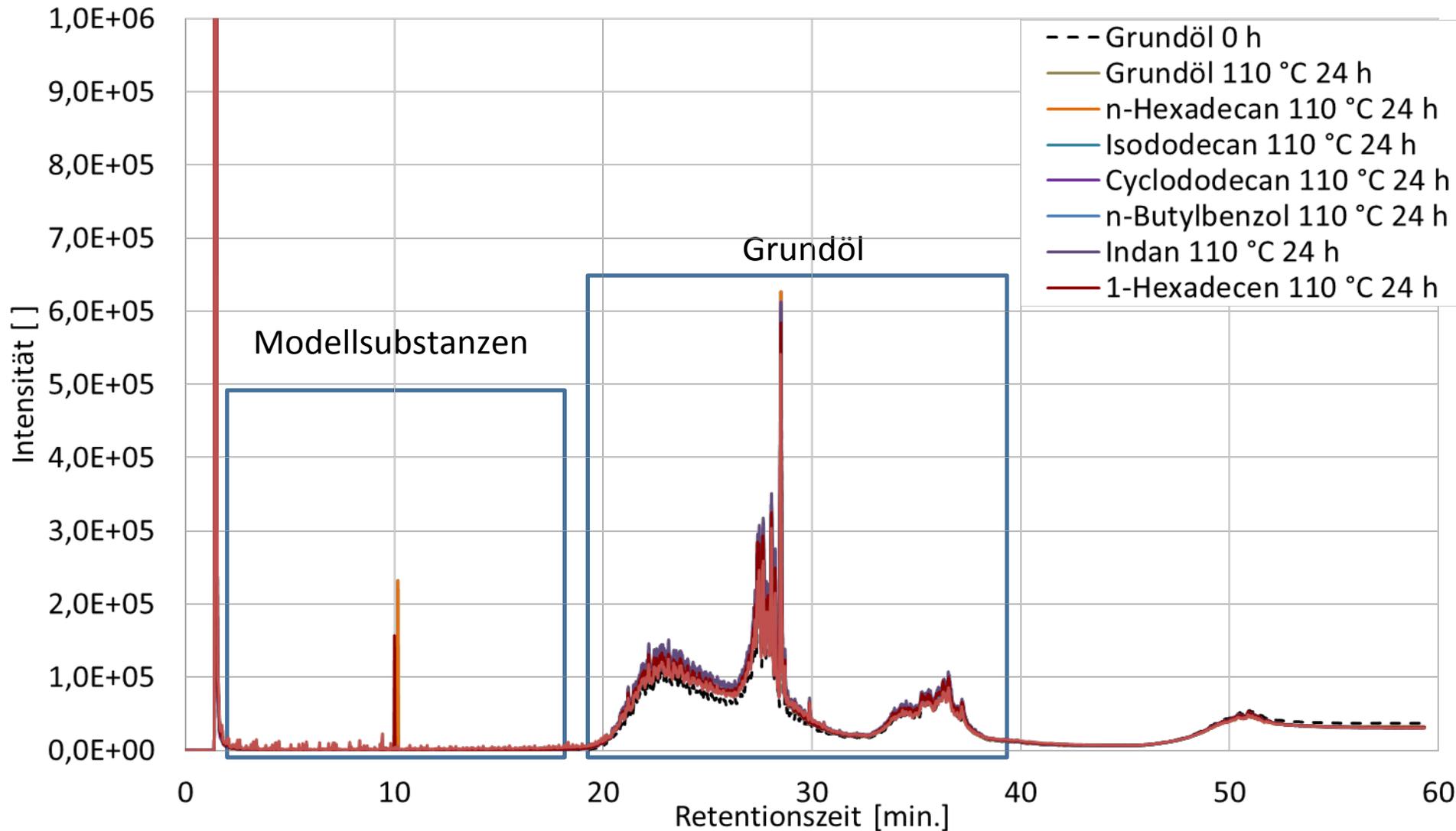
# Viskosität: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch und gealtert bei 110 °C und 170 °C für 24h)



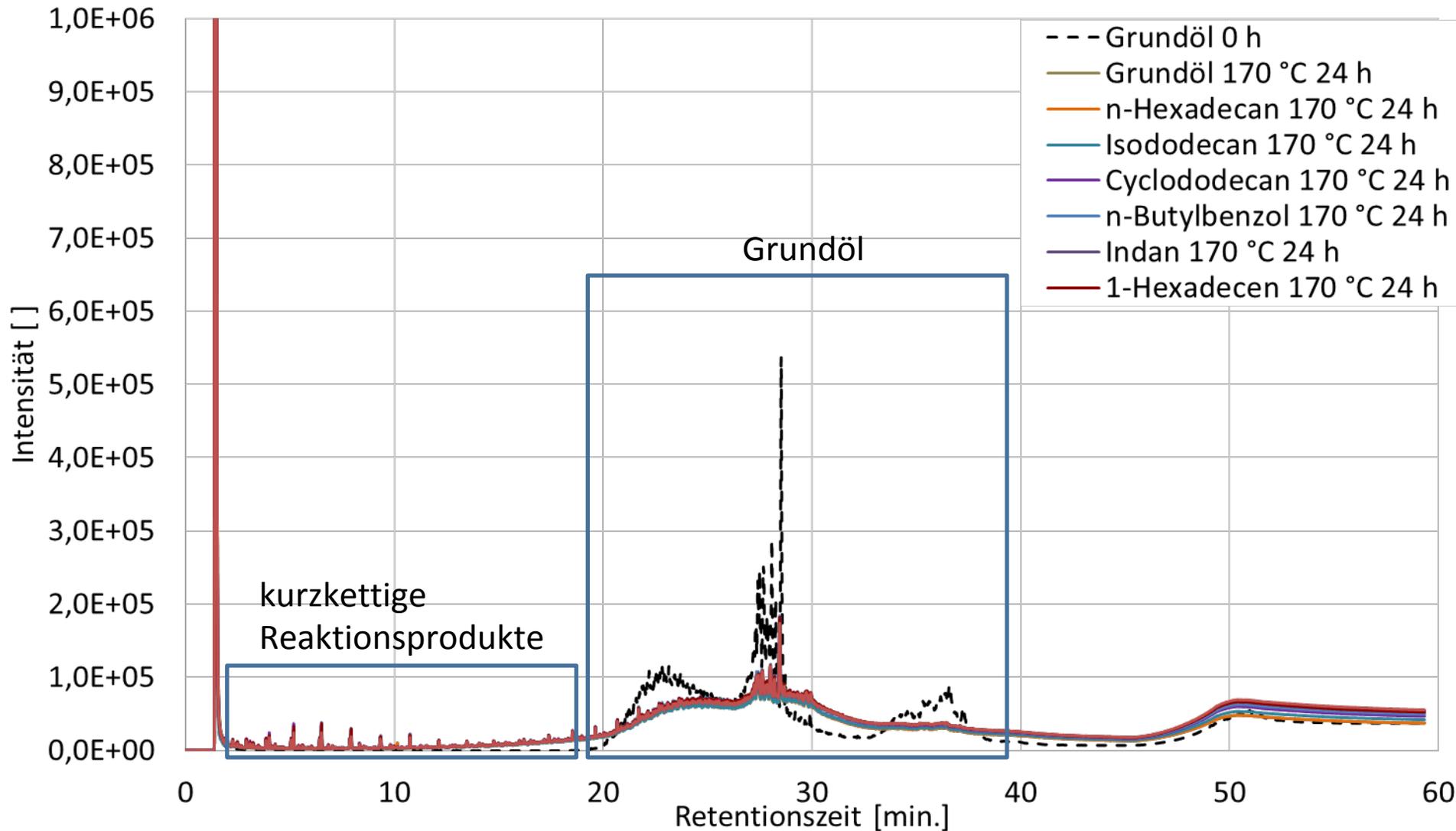
# GC-FID: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanzen (frisch)



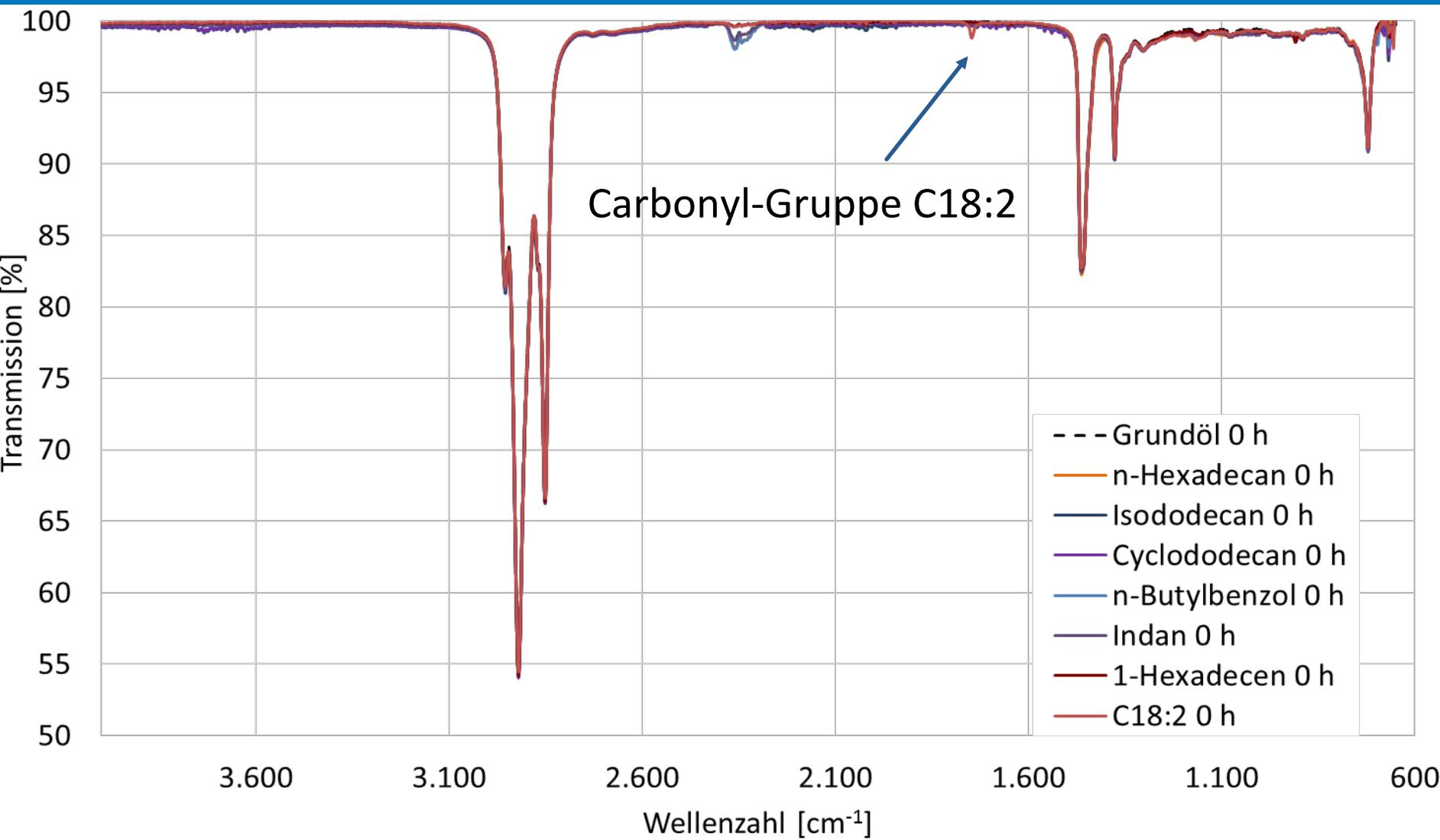
# GC-FID: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanzen (24 h @ 110 °C)



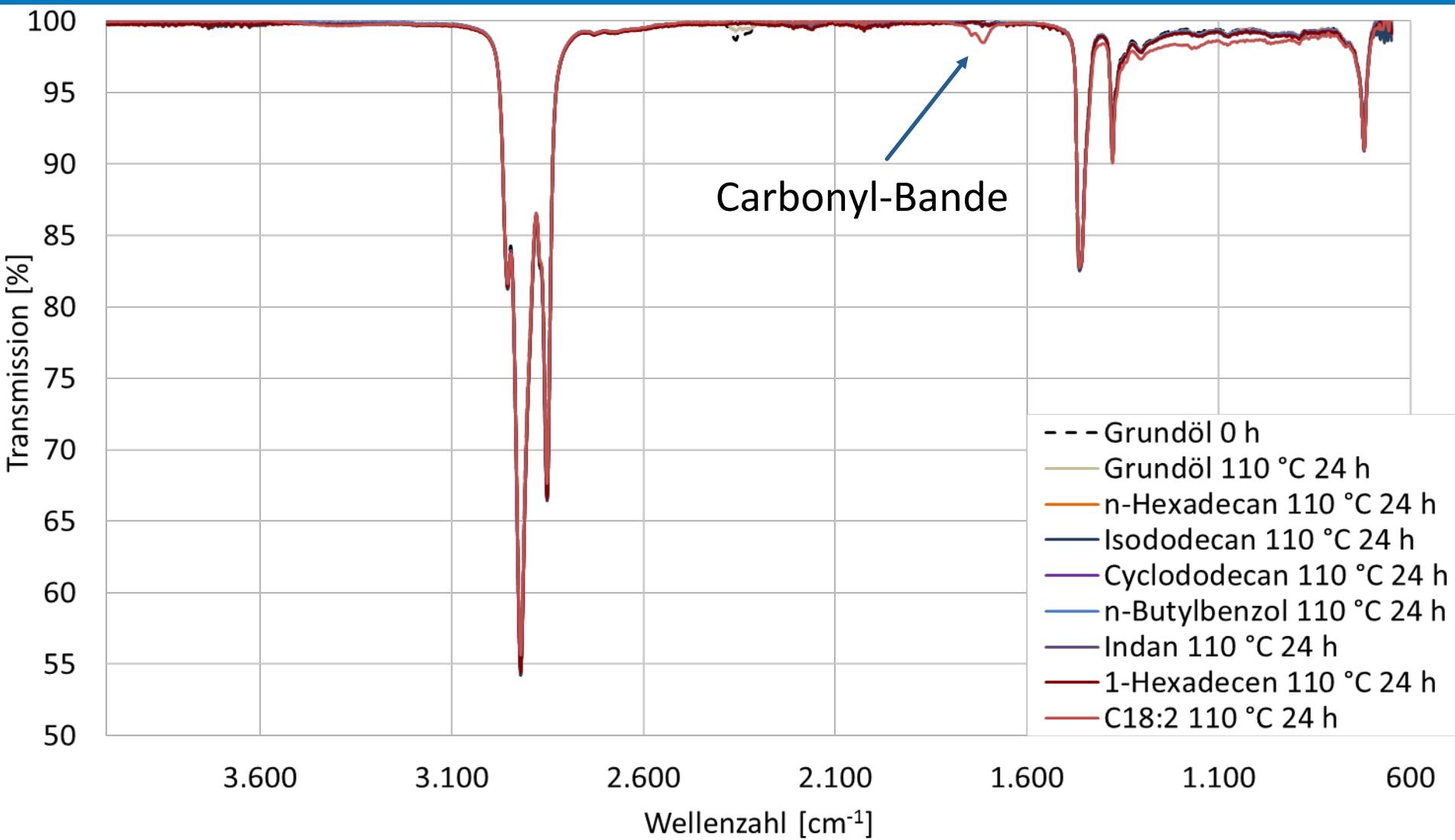
# GC-FID: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanzen (24 h @ 170 °C)



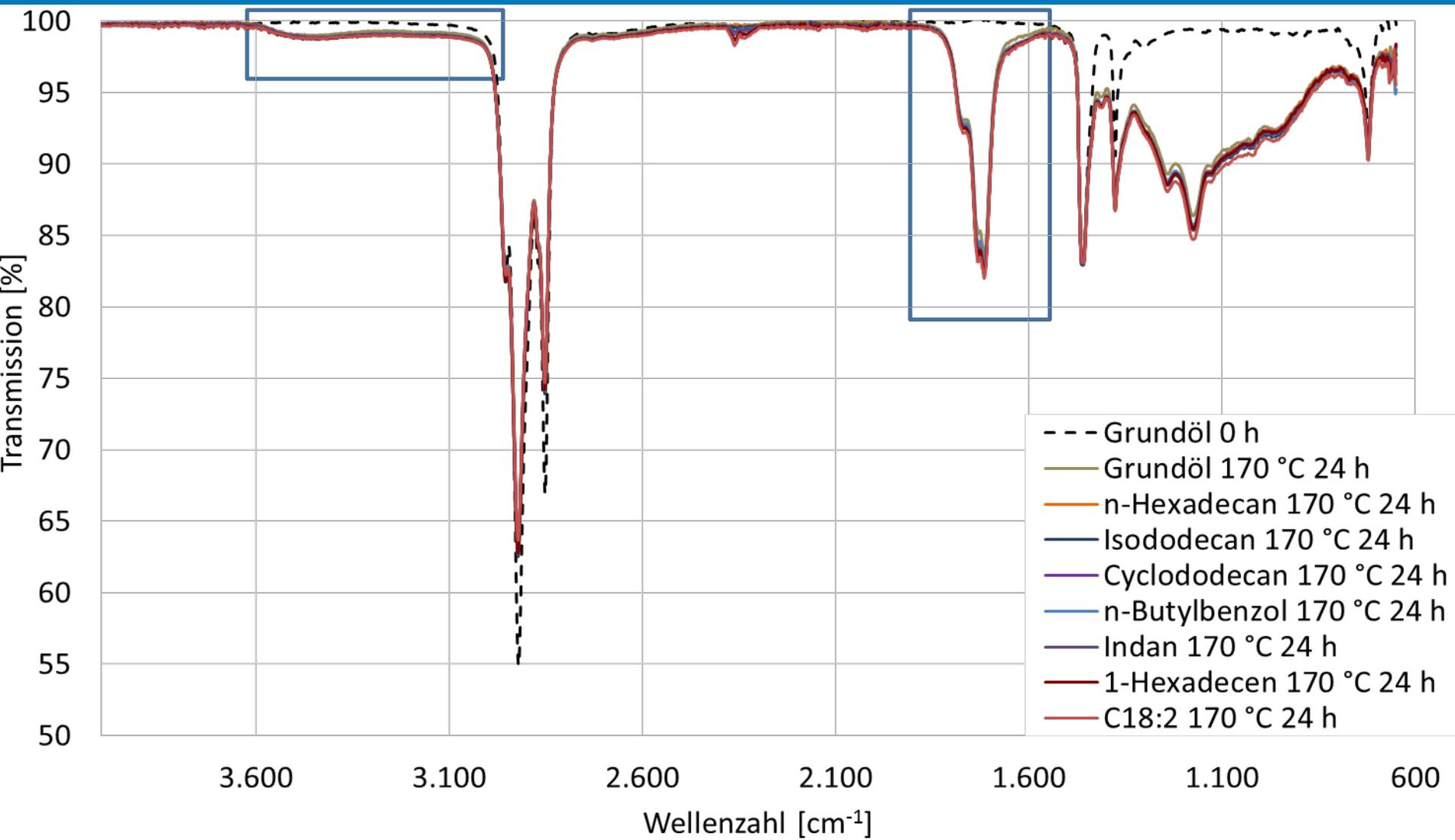
# FTIR: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch)



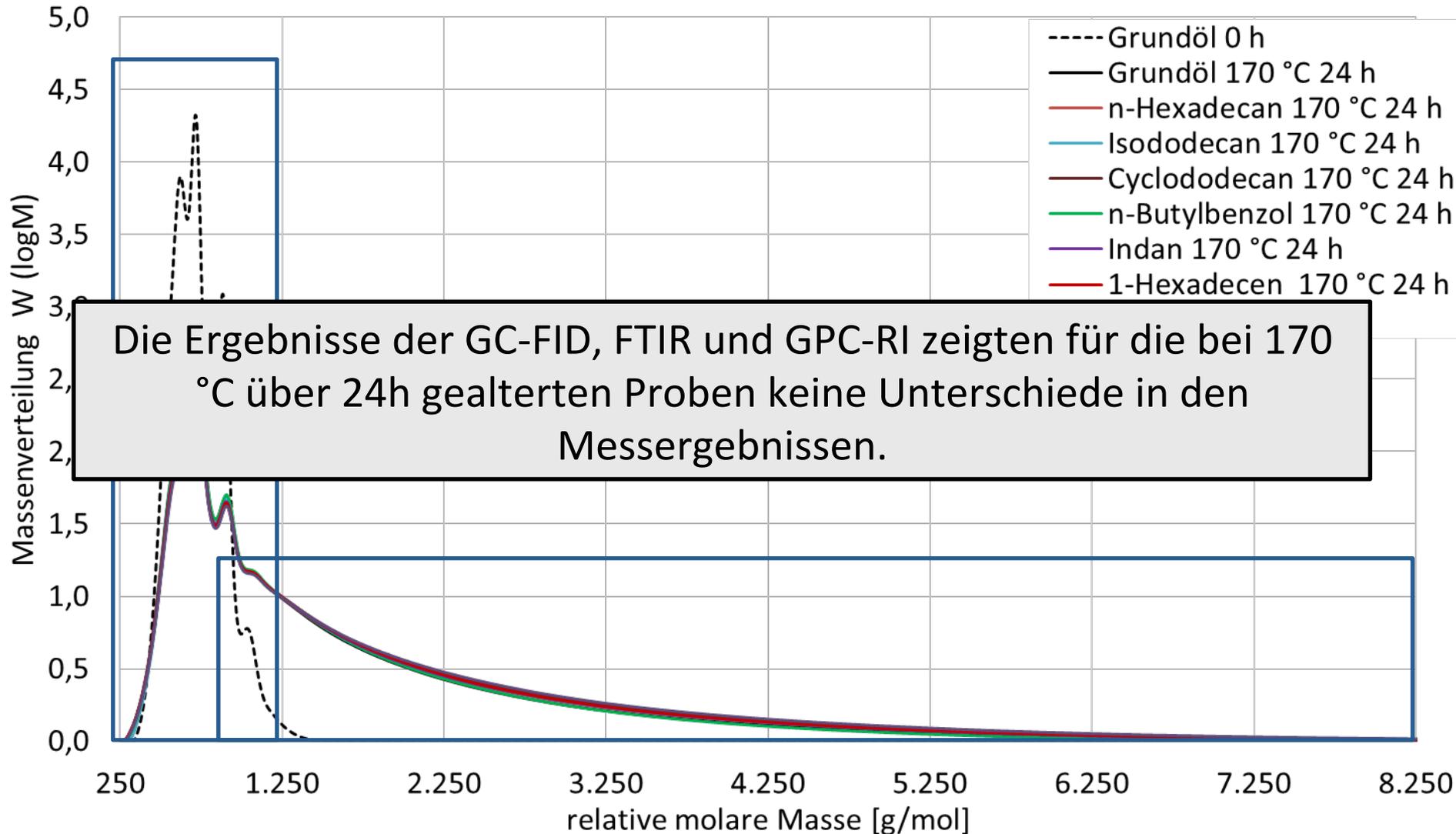
# FTIR: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch und gealtert bei 110 °C für 24h)



# FTIR: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch und gealtert bei 170 °C für 24h)



# GPC-RI: Grundöl und Grundöl + 0.4 mmol Modellsubstanz (frisch und gealtert bei 170 °C für 24h)



Problemstellung

Versuche zur Grundölalterung

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten

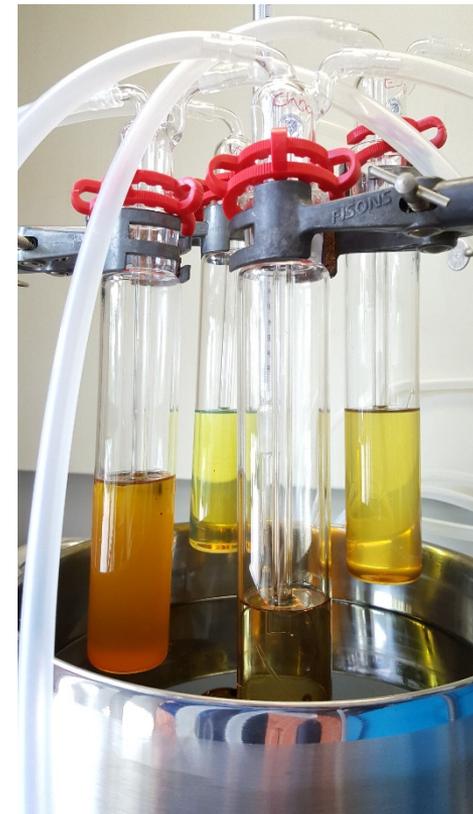
**Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen**

Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung

Zusammenfassung

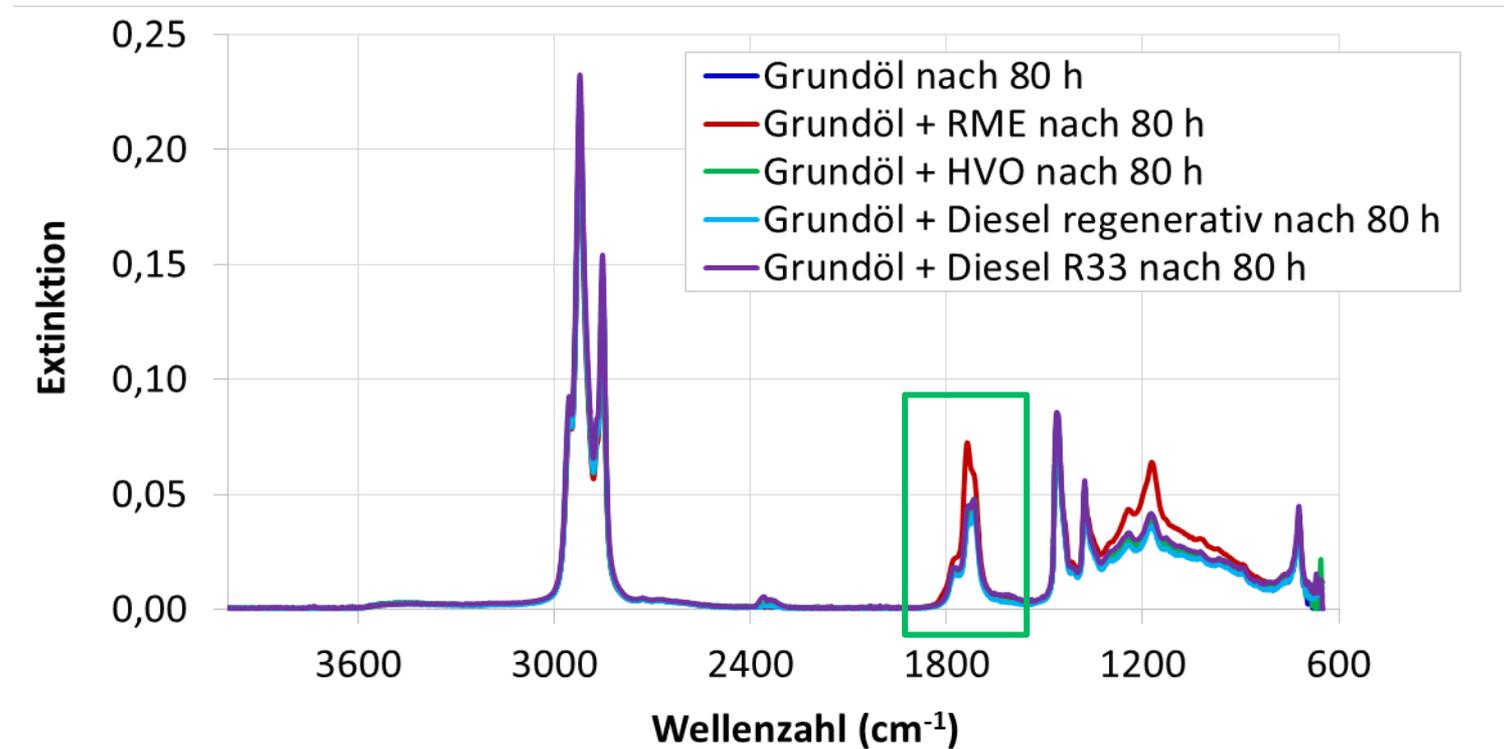
# Alterung von Grundöl mit biogenen Kraftstoffen

- 80 Stunden Alterung im Labormaßstab
- Konstante Temperatur von 170 °C
- Luftfluss von 300 ml/min
- Konzentration:
  - 80 % Grundöl
  - 20 % biogener Kraftstoff
- Verwendete Kraftstoffe:
  - RME
  - HVO
  - Diesel regenerativ
  - Diesel R33

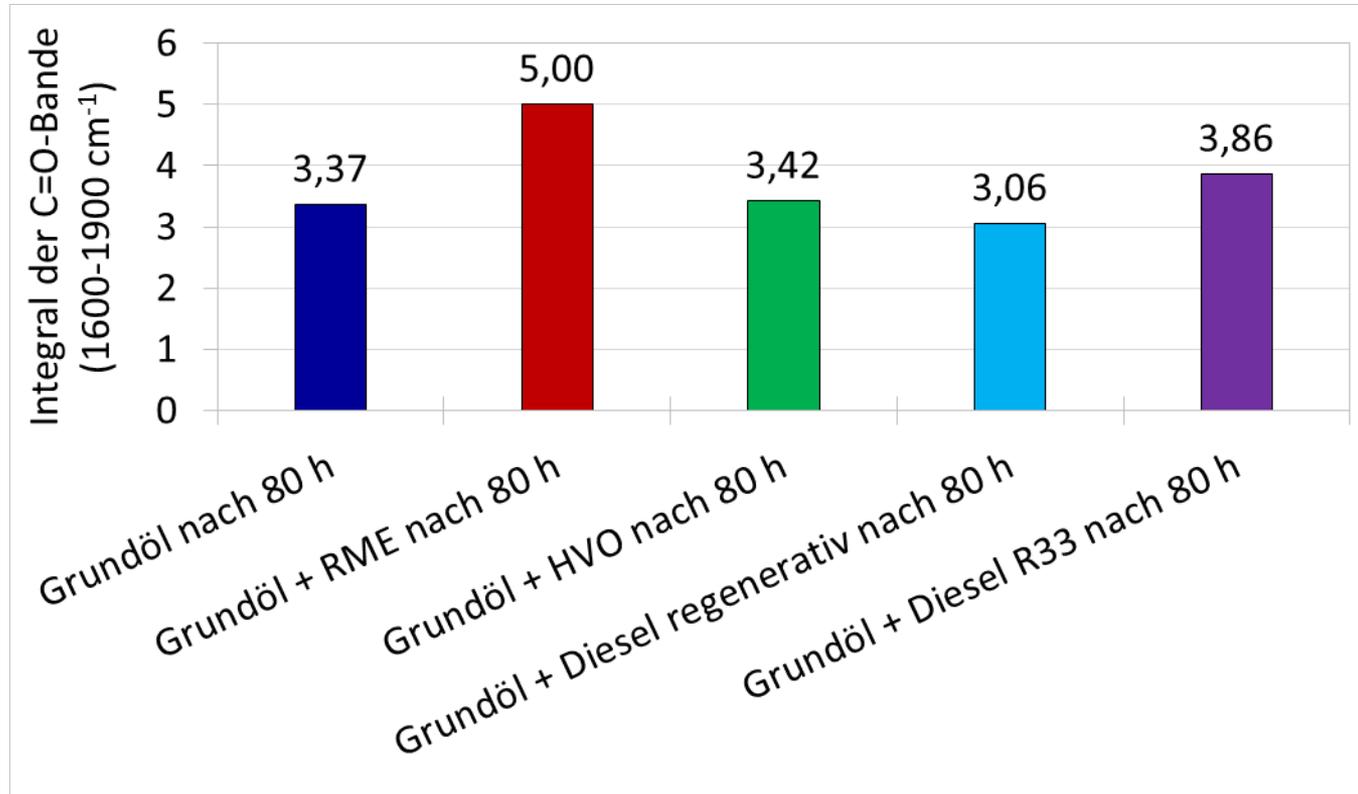


Alterungsaufbau

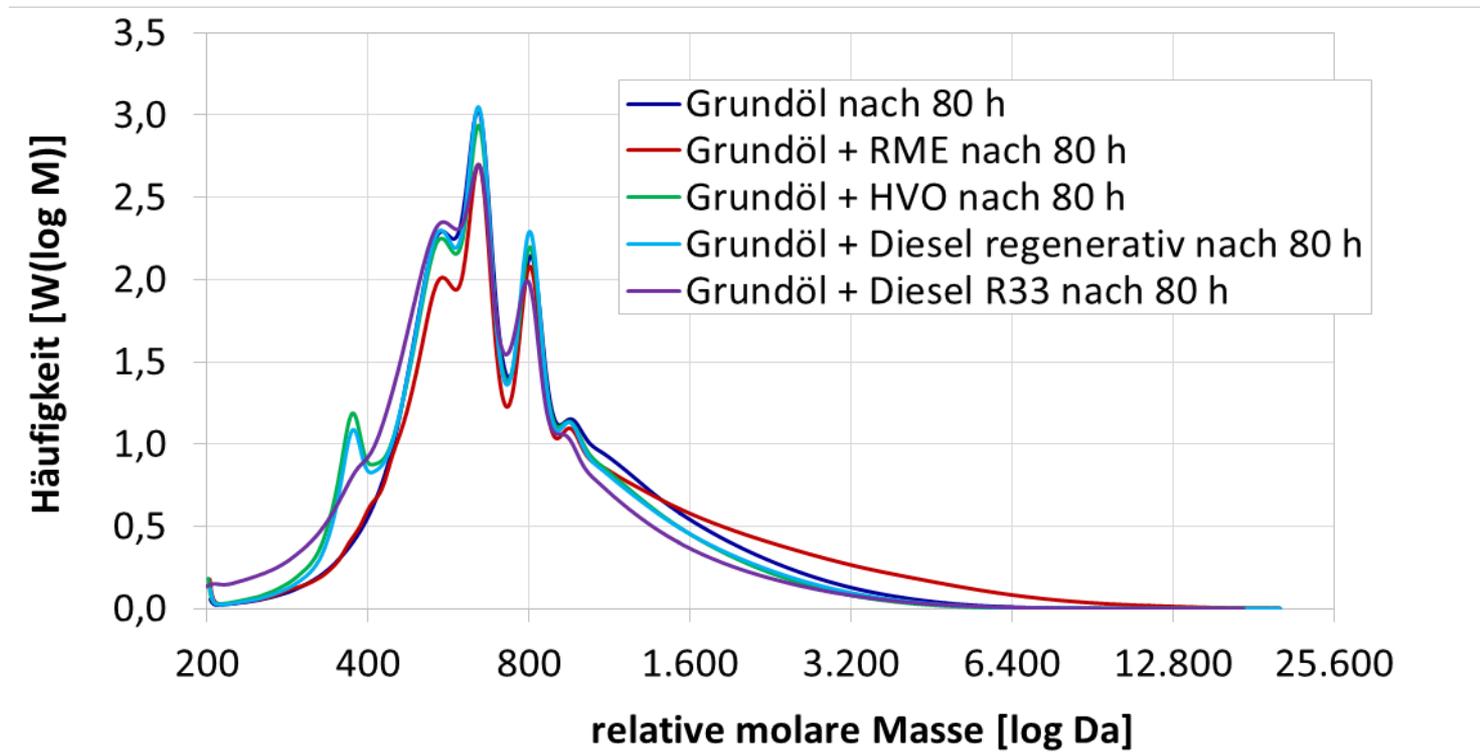
# FTIR-Analyse der Grundöl-Kraftstoffgemische mit 20 % biogenem Kraftstoff



# Flächenintegration der Carbonylschwinung aus dem FTIR der Grundöl/Kraftstoffgemische

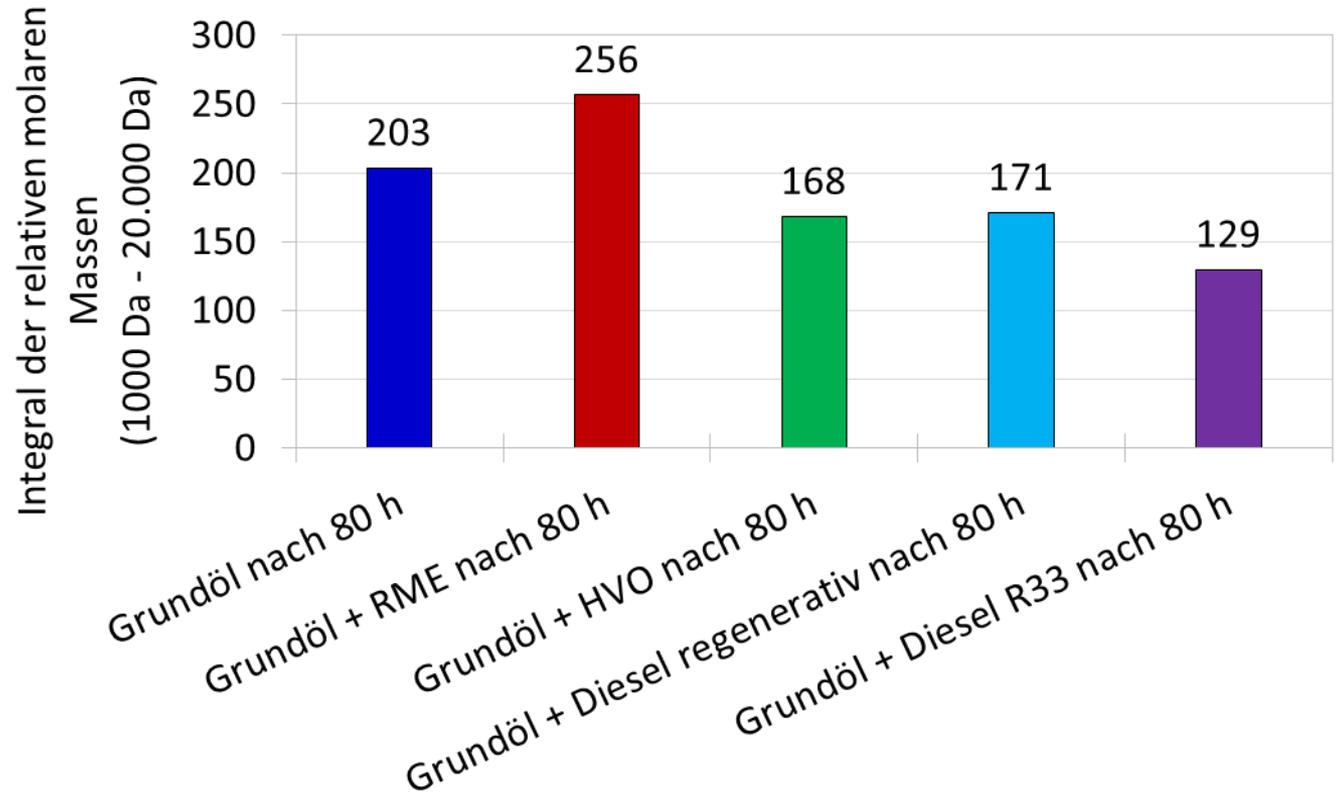


# GPC-Analyse der Grundöl-Kraftstoffgemische mit 20 % biogenem Kraftstoff



- Bei dem Grundölgemisch mit RME können größere Moleküle detektiert werden.
- Die Gemische mit HVO, Diesel regenerativ und Diesel R33 zeigen ähnlich große Molekülstrukturen, wie das gealterte Grundöl.

# Flächenintegration der großen Moleküle aus der GPC der Grundöl/Kraftstoffgemische



Problemstellung

Versuche zur Grundölalterung

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen

**Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung**

Zusammenfassung

Bekannte Stoffgruppen aus thermooxidativen Untersuchungen von Motoröl mit Biokraftstoffen:

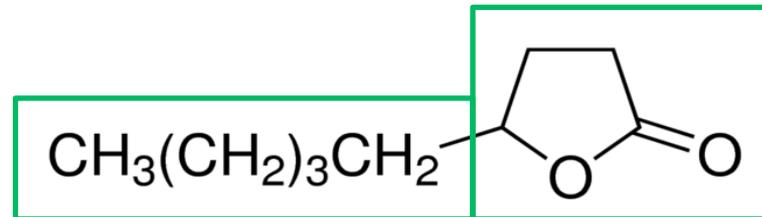
Aldehyde

Ketone

organische Säuren

Alkohole

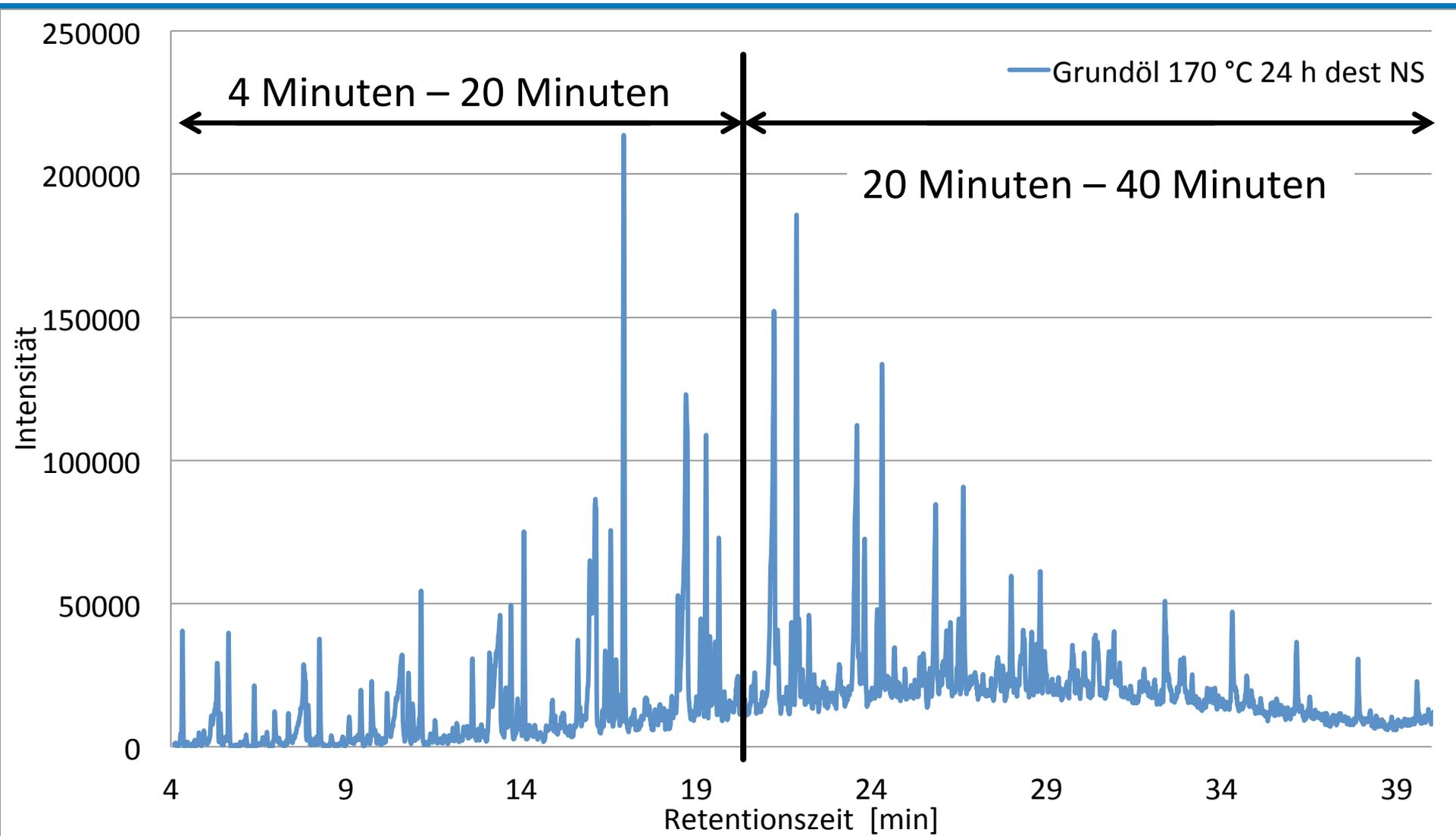
Furanone



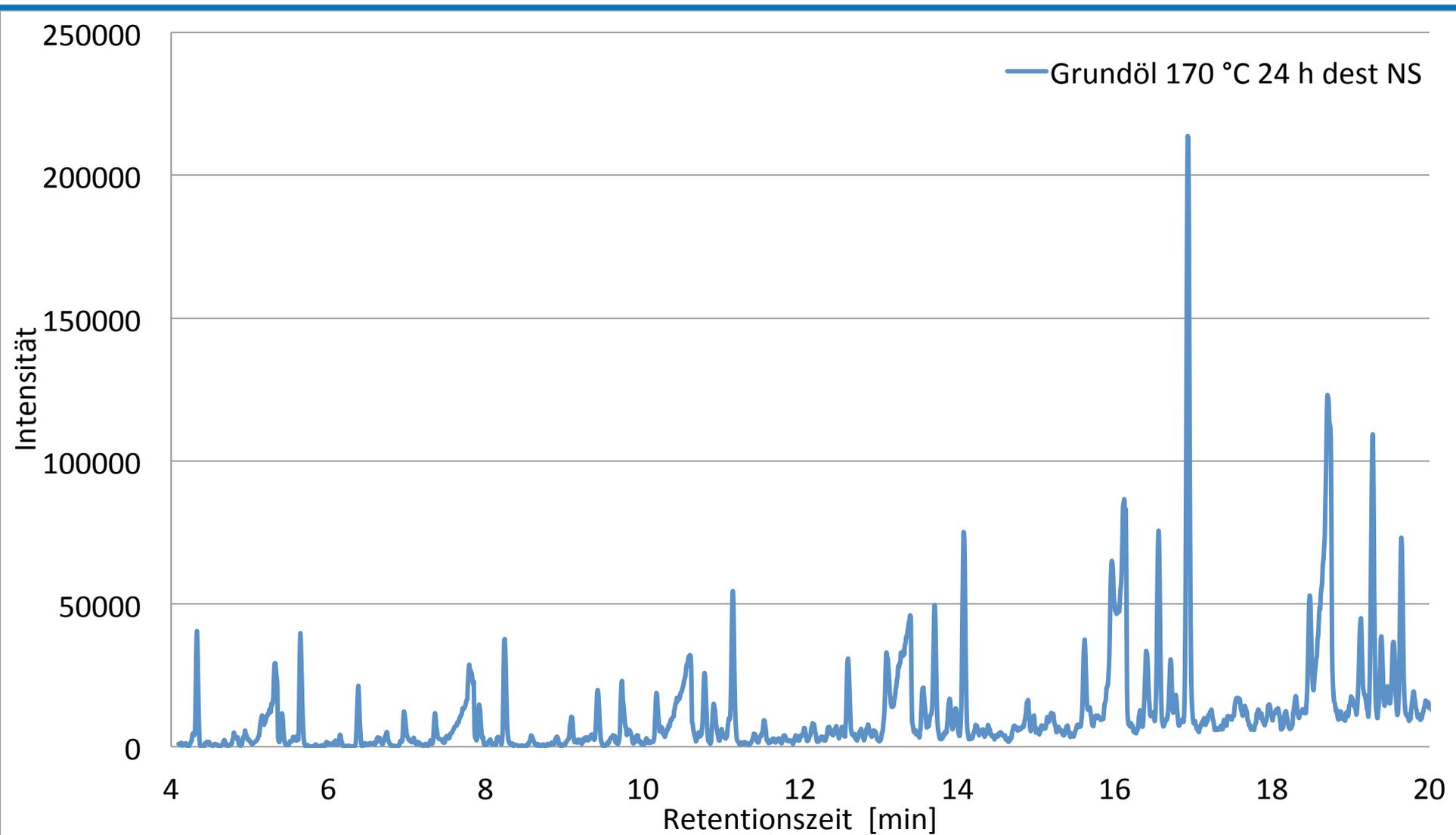
5-Pentylidihydrofuran-2-on

- Furanone konnten nur in der Gegenwart von FAME oder Frittierfett nachgewiesen werden. (Frankel et al., 1988; Takeoka et al. 1996)
- Schumacher (2013) konnte Furanone in Grundöl-Biodiesel-Proben nachweisen.
- Der Bildungsmechanismus der Furanone bei der thermooxidativen Belastung von FAME, Frittierfett oder Grundöl-Biodiesel-Proben konnte noch nicht geklärt werden.

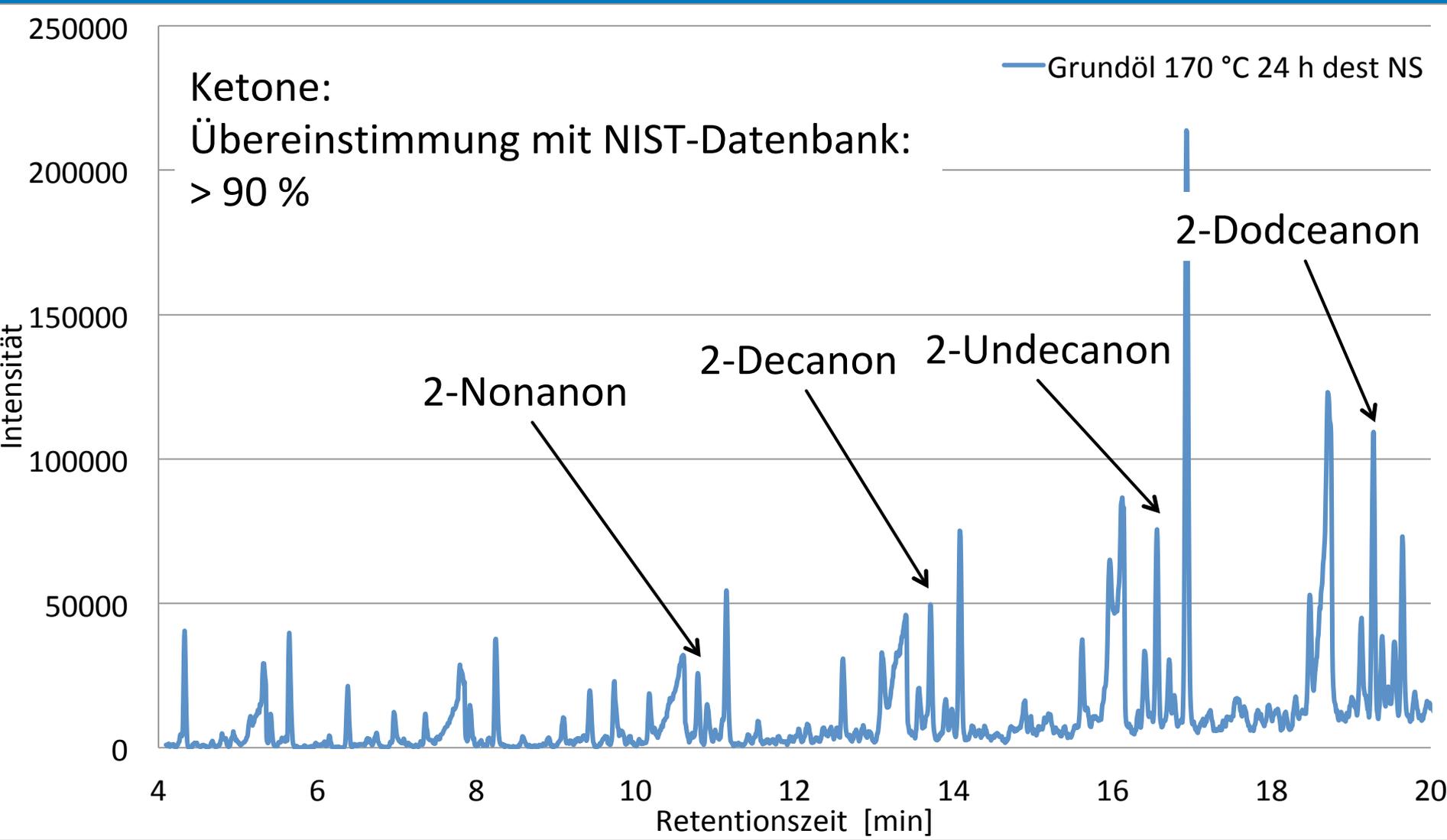
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h)



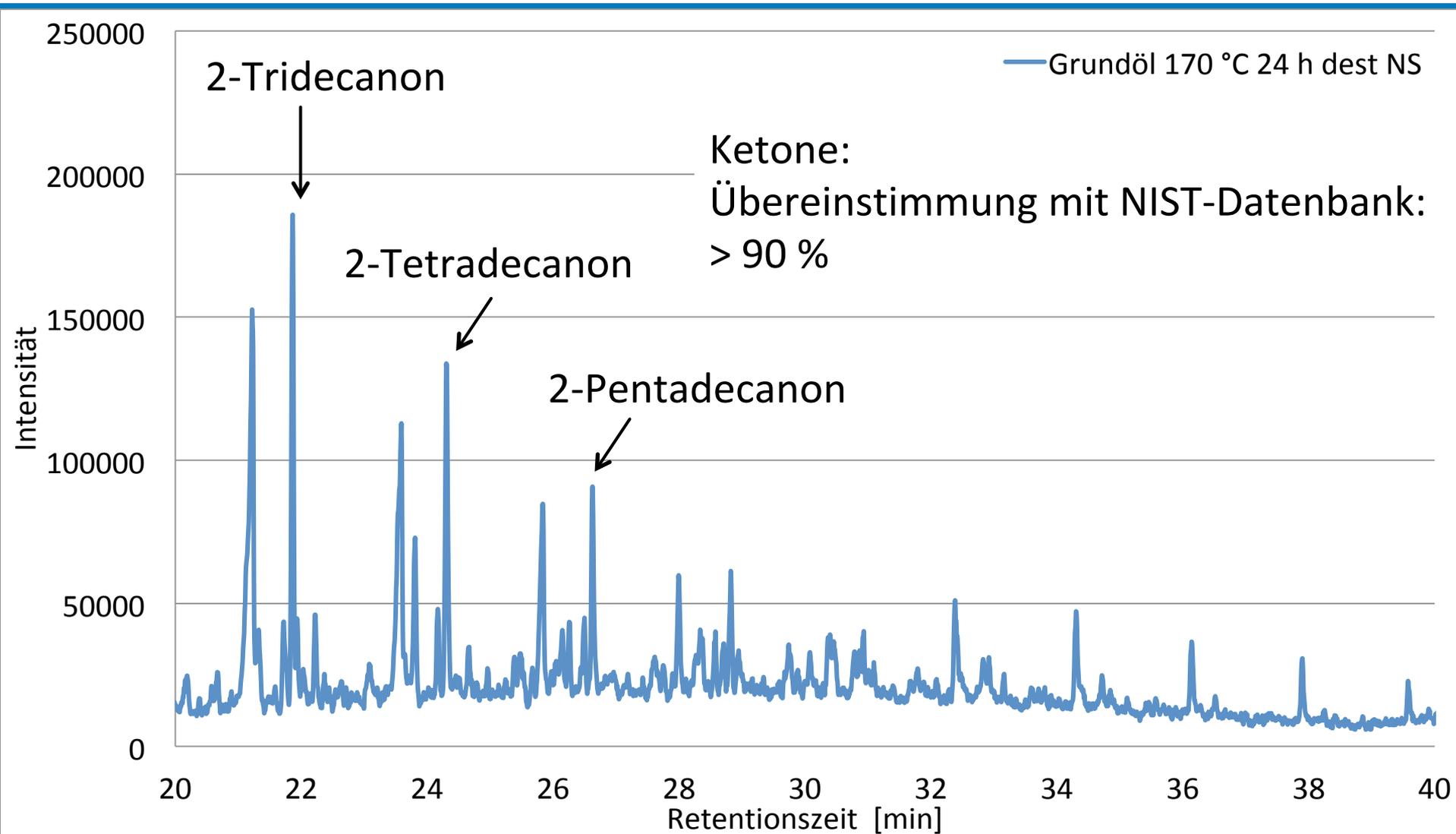
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 4 min. bis 20 min.)



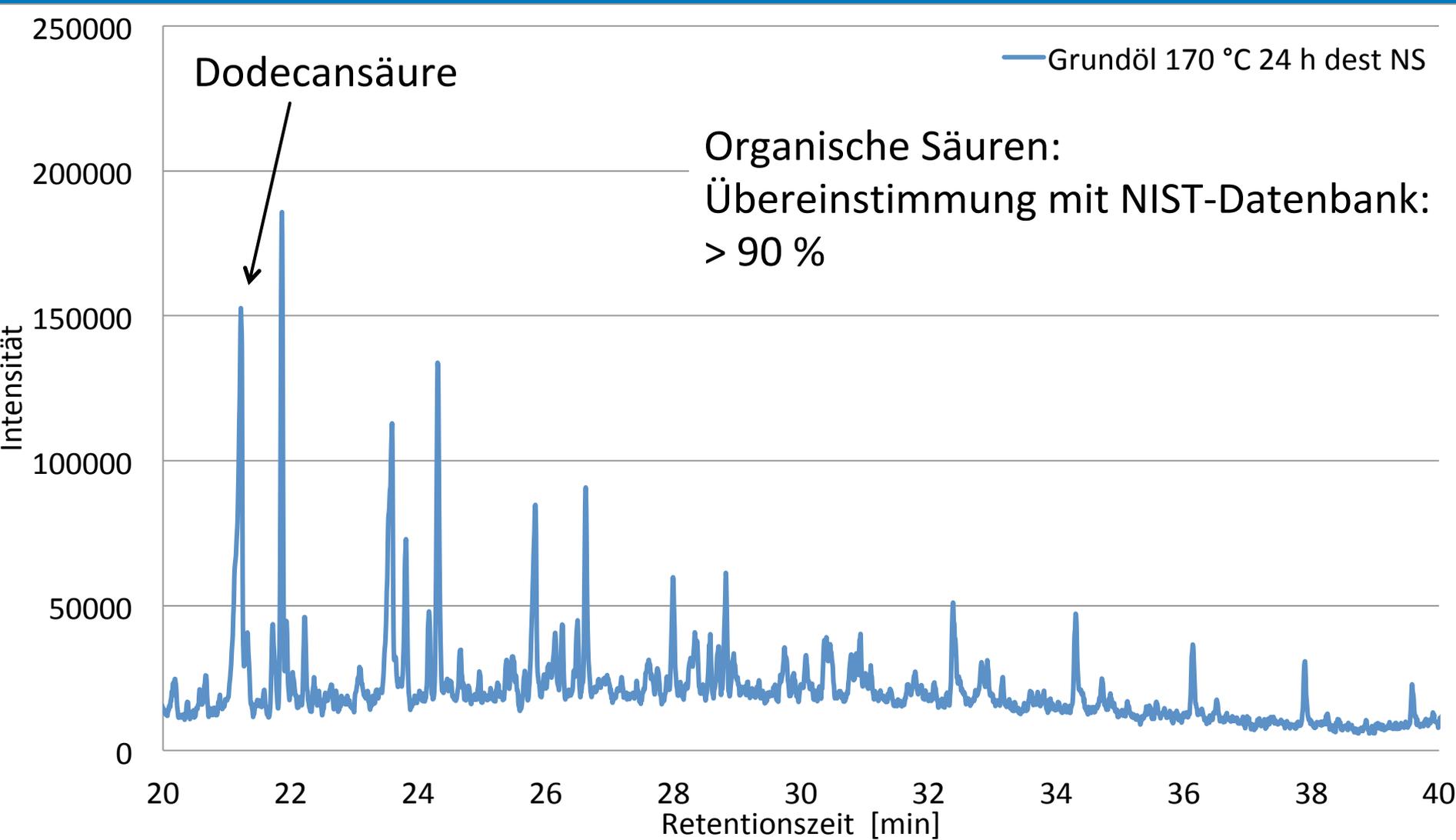
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 4 min. bis 20 min.)



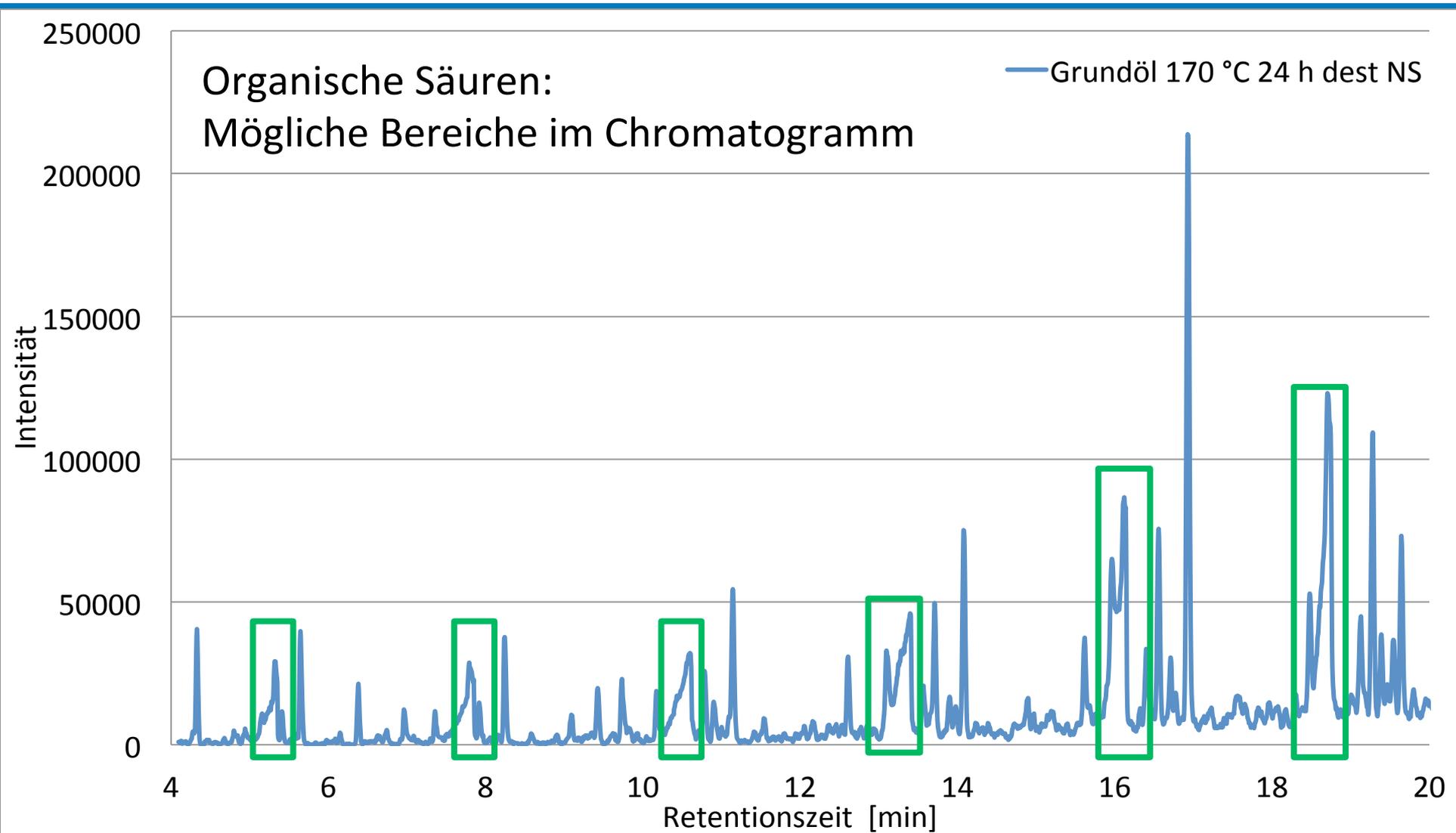
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 20 min. bis 40 min.)



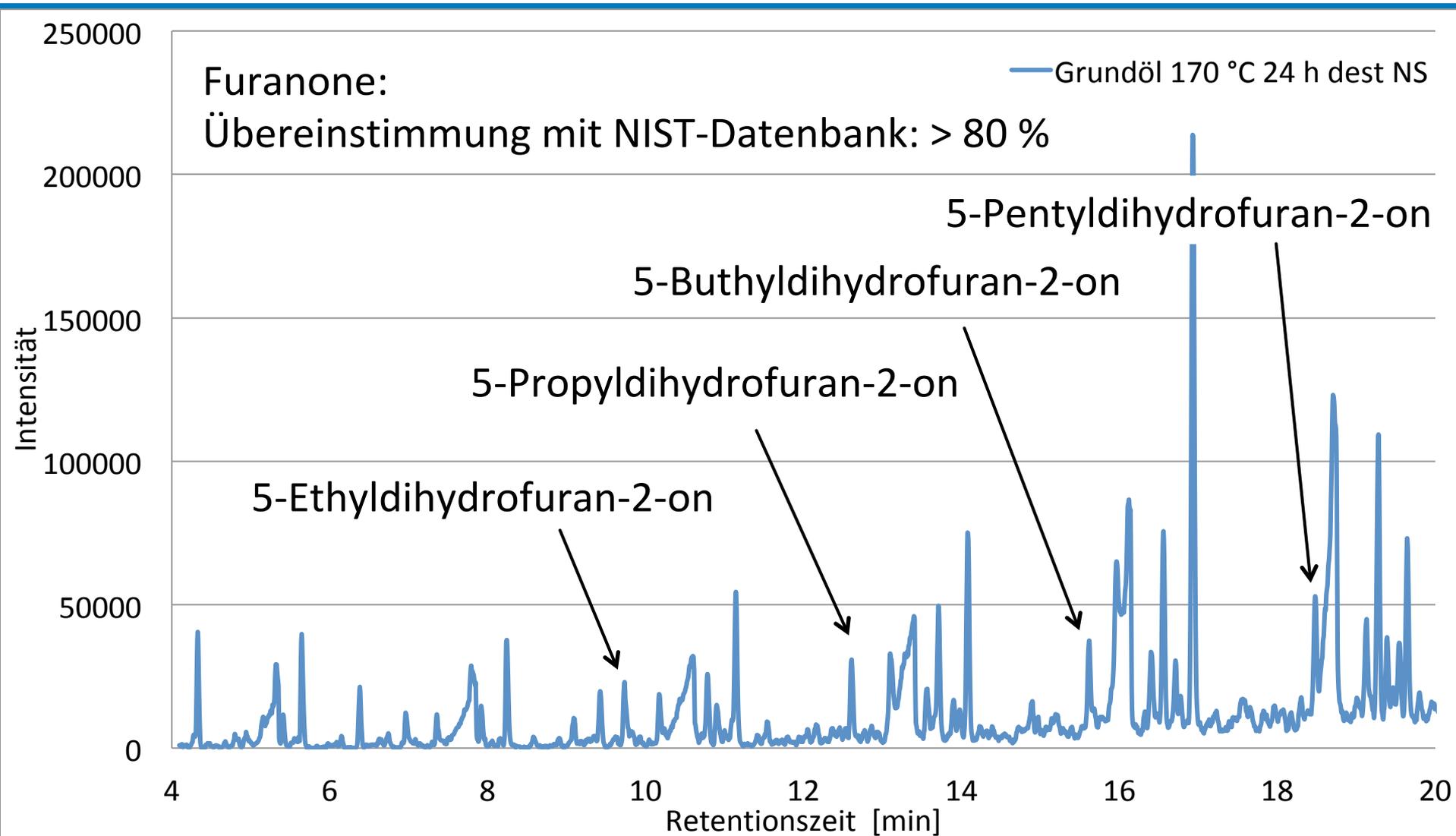
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 20 min. bis 40 min.)



# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 4 min. bis 20 min.)



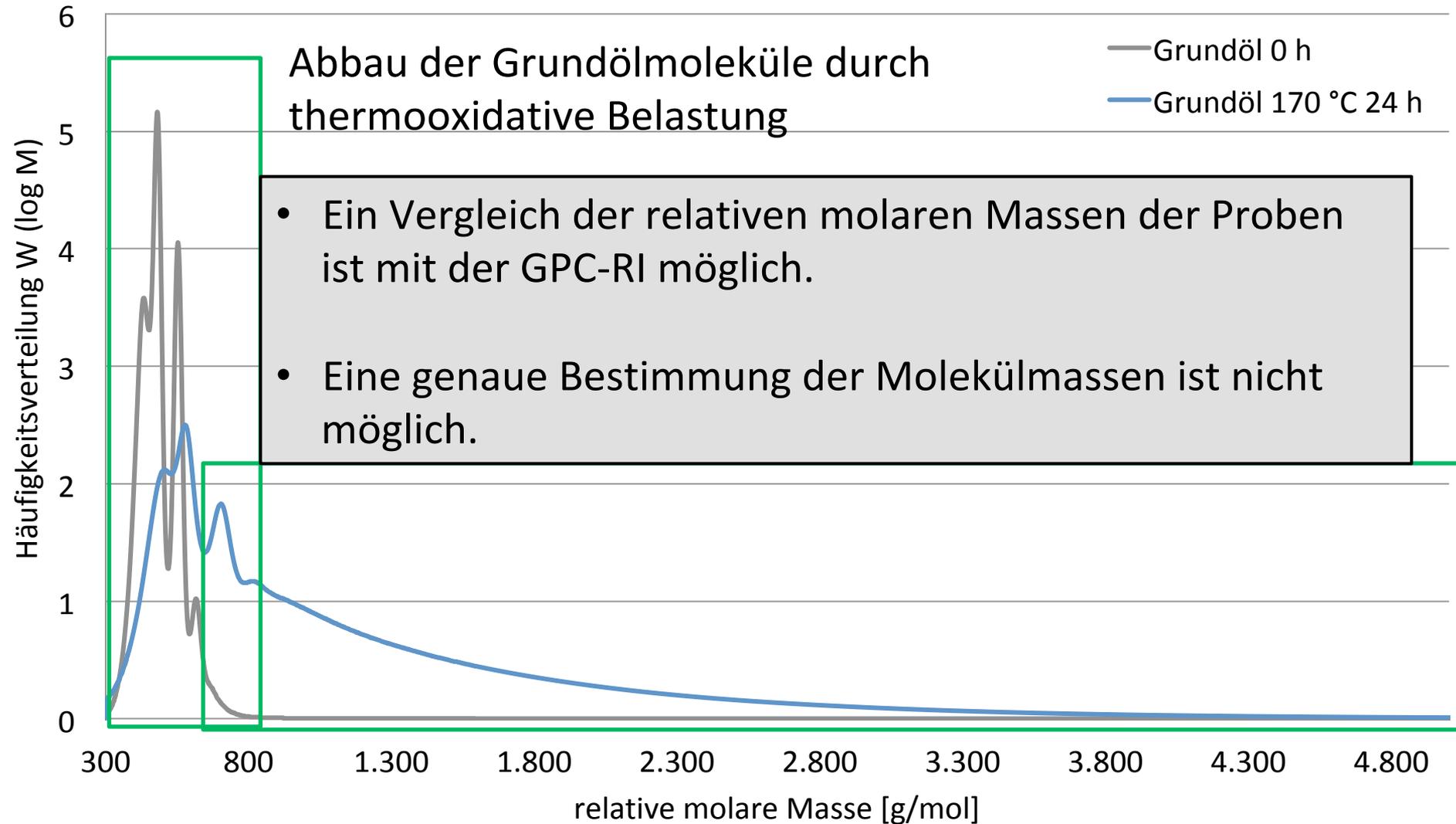
# GCMS Auswertung des Destillats von gealtertem Grundöl (170 °C / 24h) (Retentionszeit von 4 min. bis 20 min.)



# Herausforderungen bei GC-MS Untersuchungen

- Ein Teil der niedermolekularen Reaktionsprodukte kann nicht eindeutig identifiziert werden.
- Hochmolekulare Reaktionsprodukte können auf Grund ihrer hohen Siedepunkte nicht im Liner der GC-MS verdampft werden.
- Untersuchungen mit einem GPC-RI können Informationen über hochmolekulare Reaktionsprodukte liefern.

# GPC-RI Auswertung von ungealtertem und gealtertem Grundöl (170 °C / 24 h)



Problemstellung

Versuche zur Grundölalterung

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffkomponenten

Wechselwirkungen von Grundöl mit Kraftstoffen

Analyse der Reaktionsprodukte aus der Grundölalterung

**Zusammenfassung**

# Beobachtungen der Laborversuche

Bei der Alterung von Grundölen und Grundöl/Kraftstoffgemischen entstehen durch die Reaktion mit Sauerstoff polare Substanzen.  
(Aldehyde, Säuren, Alkohole und Furanone)

Auch reines Grundöl altert bei 170 °C.

Einzelne Kraftstoffkomponenten im Grundöl zeigen bei der Alterung eine leichte Erhöhung der Alterungsgeschwindigkeit.

Der RME zeigte im Vergleich zu den Grundölgemischen mit HVO, Diesel regenerativ und Diesel R33 einen deutlich negativen Einfluss auf die Ölalterung.

Der postulierte Mechanismus der Oligomerisierung von FAME nach Fang und McCormick (2006) ist nicht der alleinige Reaktionsmechanismus.

Ebenso ist eine Alterung von iso-Alkanen vorhanden.  
(Reaktionsmechanismus siehe: Breitmaier, 2005).

Die Reaktion der gefundenen kurzkettigen Reaktionsprodukte kann mit beiden erklärt werden und ist Gegenstand weiterer Untersuchungen.

Die Bildung der Oligomere hingegen konnte durch die Versuche nachgewiesen werden. Eine Identifizierung der Struktur steht jedoch noch aus.



Kleiner Hinweis zur Fussball WM:  
**2018**  
**Weltmeister**

[olaf.schroeder@tac-coburg.com](mailto:olaf.schroeder@tac-coburg.com)